



# Thermodynamique des phyllosilicates de basse température: de l'approche macroscopique à la simulation atomistique

Benoît Dubacq

## ► To cite this version:

Benoît Dubacq. Thermodynamique des phyllosilicates de basse température: de l'approche macroscopique à la simulation atomistique. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00411810

**HAL Id: tel-00411810**

**<https://theses.hal.science/tel-00411810>**

Submitted on 29 Aug 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Joseph Fourier - Grenoble - France  
Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines

---

THÈSE

présentée à

l'Université Joseph Fourier - Grenoble - France

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier de Grenoble  
spécialité « Terre, Univers, Environnement »

par

**Benoît DUBACQ**

**THERMODYNAMIQUE DES PHYLLOSILICATES DE BASSE TEMPERATURE :  
de l'approche macroscopique à la simulation atomistique**

Soutenue publiquement le 11 décembre 2008 devant le jury composé de :

Romain BOUSQUET	RAPPORTEUR
Artem OGANOV	RAPPORTEUR
Bruno LANSON	EXAMINATEUR
Philippe VIEILLARD	EXAMINATEUR
Teddy PARRA	EXAMINATEUR
Olivier VIDAL	DIRECTEUR DE THESE

---

**OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE L'UNIVERS DE GRENOBLE**

---



# Remerciements :

Tout d'abord, merci aux membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je tiens à remercier Olivier Vidal d'avoir été mon capitaine durant ces trois années. Il m'a initié à la thermodynamique, a partagé les hauts et les bas de ce travail et a su m'orienter vers les personnes qui détenaient les réponses qu'il n'avait pas. J'aurai beaucoup appris à son contact, et je le remercie tout particulièrement du soutien qu'il m'a apporté à la fin de ma thèse afin que je puisse tenir les délais.

Je suis profondément reconnaissant envers Éric Lewin d'avoir pris tout ce temps pour m'aider dans mes premiers codes ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons eu ensemble. Ce travail aurait une forme bien différente sans lui. Deux autres grands mercis, le premier à Teddy Parra, pour m'avoir accueilli plusieurs fois à l'I.F.P., pour m'avoir fait parvenir les routines de calcul qu'il avait initiées et pour m'avoir fait partager ses connaissances en thermodynamique ; le second à Vincent De Andrade, pour m'avoir également aidé à démarrer, pour s'être toujours intéressé à mon travail et grâce à qui j'ai pu avoir accès à l'E.S.R.F. Merci à Artem Oganov pour m'avoir montré le chemin de la modélisation atomistique, et à Philippe Vieillard pour le temps qu'il a pris lui aussi pour m'aider.

Je remercie également Catherine Chauvel de m'avoir mis le pied à l'étrier de la géochimie, quand elle m'a accepté en stage de maîtrise il y a quelques années maintenant. J'aurai passé à cause d'elle plusieurs années au L.G.C.A., dont il me tient particulièrement à coeur de remercier les membres, permanents, techniciens, post-doc, doctorants, étudiants, etc. A la gratitude que j'ai pour eux se joint celle que j'ai pour tous les représentants de l'OSUG avec qui j'ai pu interagir.

Plus spécialement, je ne peux ne pas remercier Xavier, qui a su se tenir tranquille dans MON bureau depuis notre M2R, puis (par ordre alphabétique) Abir, Adrien, Anne-So, Antoine, Benjamin (& Mireille), Brice, Christophe, Fabien, François, James, Jérémie, Jérémy, Jérôme (& Cas'), Julien, les Cléments, Lucile, Marie, Marion, Pierre, Rodolphe, Susan & Jennifer, Sylvain, Thibaud, Thibault (& Pat'), Thomas, Tom-Tom, compagnons de cordée, de pause-café, de randonnée, de Kost ar c'hoat, de comptoir, de galère, et j'en passe et des pas pires. Remerciements accessoires à Gordo et Shaso.

Un dernier merci : à toute ma famille, pour le soutien qu'elle m'a apporté.



*« [He] took the view that life was so full of things happening erratically in all directions that the chances of any of them making some kind of relevant sense were remote in the extreme. »*

*Terry Pratchett, "Feet of clay"*

## Résumé :

Les phyllosilicates sont des minéraux d'importance dans l'étude des roches métamorphiques et dans les sites de confinement des déchets liés aux activités anthropiques. Or, les modèles thermodynamiques actuels des argiles ne permettent pas de reproduire les variations de volume observées lors de leur déshydratation, ni leur changement de composition lors du métamorphisme. Les modèles thermodynamiques des micas sont en revanche bien contraints à haute température mais ne permettent pas des estimations thermobarométriques précises à moins de 350° C environ.

Nous proposons deux modèles thermodynamiques pour les smectites, illites, interstratifiés illites / smectites et micas. Ces modèles permettent respectivement de calculer la composition des phases stables à basse température, incluant les argiles, et l'estimation thermobarométrique de leurs conditions de cristallisation. Ils prennent tous deux en compte l'hydratation des phyllosilicates, variable en fonction de la composition, la pression, la température et l'activité d'eau. L'évaluation des propriétés thermodynamiques des équivalents hydratés des pôles purs des micas et des paramètres de solution solide nécessaires a été réalisée pour reproduire au mieux les contraintes expérimentales de déshydratation, nature des phases stables, calorimétrie ainsi que les estimations des conditions de cristallisation d'une compilation d'analyses, dont la gamme s'étend de la diagenèse à la haute pression - haute température. Ces modèles sont appliqués au calcul de diagramme de phase dans des systèmes chimiques simples et à l'estimation des conditions de cristallisation de phyllosilicates de nombreux échantillons naturels, y compris à partir de cartographies élémentaires.

Nous avons testé plusieurs méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques des phases pour lesquelles les contraintes expérimentales et / ou du milieu naturel sont insuffisantes. Aucune d'entre elles ne permet une estimation de l'enthalpie standard de formation directement utilisable à des fins thermobarométriques. Nous proposons cependant une approche pour améliorer cette situation. De plus, nous avons utilisé une méthode de simulation atomistique pour évaluer l'enthalpie de mélange le long de deux solutions solides d'intérêt pour la pétrologie de basse température. Les résultats sont compatibles avec les observations du milieu naturel, et le calcul du solvus entre les pôles muscovite et pyrophyllite confirme l'importance de l'hydratation pour la stabilité des argiles.

## Abstract :

Phyllosilicates are important minerals in metamorphic petrology as well as in waste storage sites where clays are extensively used. Despite this fact, there is no thermodynamic model allowing to describe and to predict properly the behaviour of clay minerals (for example variation of volume with dehydration) and their phase relations with other minerals in metamorphic conditions. Inversely, the thermodynamic models of phengites are well constrained at high pressure and temperature but do not allow accurate thermobarometric estimations at temperatures less than about 350°C.

In this study, we propose two new thermodynamic models for smectites, illites, mixed-layers illites / smectites and phengites. With these models, it is possible to predict the composition of stable clays at low temperature and to estimate the pressure and temperature of crystallisation of dioctahedral aluminous phyllosilicates. These models take into consideration the hydration state of clay minerals as a function of pressure, temperature and water activity. The thermodynamic properties of solid solutions and hydrated mica-like end-members have been estimated in order to reproduce experimental results of i) clay dehydration, ii) nature of stable phases, iii) calorimetric measurements, as well as known (or estimated with independent methods) pressure-temperature conditions of crystallization of phyllosilicates analyses, from diagenesis conditions to ultra - high - pressure / temperature conditions. Phase diagrams have been computed with these models in simple systems. Conditions of crystallization of phyllosilicates have been estimated on many samples, including electron microprobe compositional maps.

We investigated several approaches to estimate thermodynamic properties of minerals. All these methods revealed to be insufficiently accurate to estimate standard enthalpy of formation; calculated enthalpies of formation can not be directly used for thermobarometric estimations. However, we suggest several improvements to these methods. We used atomistic simulation to calculate the mixing enthalpy along two solid solutions binaries of interest in low-temperature petrology. Results are in agreement with observations in natural systems and confirm the importance of hydration in clay minerals stability.

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE I : Thermodynamique à l'équilibre et techniques d'analyse</b>	<b>7</b>
Chapitre I : Apports de la thermodynamique à la compréhension des processus métamorphiques	7
1. Introduction	7
2. Faciès et gradients métamorphiques	8
3. Les variables du métamorphisme	10
4. Etude des métapélites et chemins P-T-t	11
5. Le métamorphisme à basse température	14
6. Concepts fondamentaux de thermodynamique	14
6.1. Premier principe de la thermodynamique et définition de l'enthalpie	15
6.2. Variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique	16
6.3. Second principe de la thermodynamique, entropie et équilibre	17
6.4. Troisième principe de la thermodynamique, entropie absolue et entropie de réaction	19
6.5. Energie libre et équilibre	21
6.6. Notion de potentiel chimique	22
7. Thermodynamique des solutions solides	24
7.1. Les solutions solides idéales	25
7.2. Les solutions solides non idéales	27
7.3. Modèle moléculaire, modèle ionique et solutions solides réciproques	32
8. Estimation des conditions P-T de cristallisation d'une paragenèse: minimisation d'énergie et multi-équilibres	33
8.1. Géothermomètres et géobaromètres	34
8.2. Minimisation d'énergie	34
9. La technique des multi-équilibres	36
9.1. Introduction	36
9.2. Critère d'équilibre et incertitudes	37
Chapitre II : Cartographie élémentaire à la microsonde électronique	39
1. Principe de fonctionnement d'une microsonde électronique	39
2. Cartes élémentaires, précision et conditions optimales d'analyses	42
3. Quantification des images élémentaires	46
3.1. Création des masques de phases	46
3.2. Application de l'équation de Castaing adaptée	48
3.3. Premières applications pétrologiques	50
4. Application de la technique des multi-équilibres aux images RX	53
<b>Partie II : Approche macroscopique de la thermodynamique des phyllosilicates</b>	<b>55</b>
Chapitre I : Stabilité, déshydratation et évolution minéralogique des smectites di- et trioctaédriques en fonction de P, T, et de l'activité d'eau	57

1. Les minéraux argileux	57
2. Article #1 : THERMODYNAMIC MODELLING OF CLAY DEHYDRATION, STABILITY AND COMPOSITIONAL EVOLUTION WITH TEMPERATURE, PRESSURE AND H <sub>2</sub> O ACTIVITY	59
2.1 Abstract	61
2.1. Introduction	62
2.2. Considered range of composition and hydration	63
2.3. Thermodynamic formalism	65
2.4. Estimation of standard state thermodynamic properties and Margules parameters	68
2.4.1. Cp(T), V(P,T) functions and entropy	69
2.4.2. Formation enthalpy	69
2.4.3. Margules parameters	71
2.5. Results	73
2.5.1. 2.5.1. Dehydration and volume variation of smectite with a(H <sub>2</sub> O) or temperature	74
2.5.2. Comparison of ambient and high pressure dehydration experiments	76
2.5.3. Phase relations and compositional evolution of clays as a function of temperature and pressure	77
2.5.4. Rock volume and water-content variations associated to clay dehydration	81
2.6. Conclusion	82
2.7. References	83
Chapitre II : Un modèle thermodynamique unique pour les phyllosilicates dioctaédriques alumineux prenant en compte l'hydratation des minéraux argileux : implications sur les estimations thermobarométriques.	107
1. Article #2: DEHYDRATION OF DIOCTAHEDRAL ALUMINOUS PHYLLOSILICATES: THERMODYNAMIC MODELING AND IMPLICATIONS FOR THERMOBAROMETRIC ESTIMATES	107
1.1. Introduction	110
1.2. Toward a modelling of the compositional variation of dioctahedral mica, illite and smectite with temperature	111
1.3. Thermodynamic modelling of clay hydration, interlayer site repartition and water content	114
1.4. Thermodynamics of the Musc-Bt-Cel-Prl-Prl(m+1)H <sub>2</sub> O solid solution	116
1.4.1. Standard state properties of the hydrated pyrophyllite end-members	116
1.4.2. Margules parameters on A1 and M1	117
1.5. Results and discussion	118
1.5.1. P-T-water content calculations and clay-Qtz-water equilibrium	118
1.5.2. From low-temperature, low-pressure illite to high-pressure K-deficient phengite	119
1.6. Further evidence for the incorporation of water in low temperature, high pressure phengite	121
1.7. Conclusion	122

1.8. References	131
1.9 Appendix	143
Chapitre III : Applications thermobarométriques du modèle de solution solide des phyllosilicates dioctaédriques alumineux	147
1. Application thermobarométrique de l'équilibre phengite - quartz - eau pour la mylonite du Nevada	147
2. Application thermobarométrique de l'équilibre phengite - quartz - eau pour la métapélite de Sambagawa	151
3. Compatibilité de notre modèle avec les équilibres de haute pression - basse température	154
4. Comparaison des estimations thermobarométriques avec la cristallinité de l'illite	156
5. Conclusion	159
Chapitre IV : Mesure et cartographie in situ de l'eau interfoliaire dans les phengites de basse température	161
1. Technique d'analyse	162
2. Résultats	164
3. Comparaison des résultats et discussion	167
4. Conclusion	168
<b>Partie III : Méthodes d'estimation par le calcul des propriétés thermodynamiques</b>	169
Chapitre I : Estimation des propriétés standard des minéraux	171
1. Les méthodes de sommation d'oxydes	171
2. Applications du modèle $\delta HO^{2-} M^{z+}$ aux solutions solides – exemple de muscovite – paragonite	179
3. Améliorations possibles du modèle de $\delta HO^{2-} M^{z+}$	183
4. Utilisation de GULP, the General Utility Lattice Program	184
5. Exemples d'application de la méthode du $\delta HO^{2-} M^{z+}$ combinée à des structures optimisées par GULP	189
6. Conclusions sur l'estimation de l'enthalpie standard de formation par le calcul	196
Chapitre II: Order, disorder and atomistic modelling of solid solutions	197
1. The Js method: step 1, calculation of the Js exchange vector	198
2. The Js method: step 2, Monte Carlo simulation	201
3. Mg-Fe <sup>2+</sup> substitution in carpholites: a case study	202
4. Estimation of excess enthalpy due to the pyrophyllitic substitution	206
5. Conclusions on the atomistic modelling along solid solutions joints	221
<b>Synthèse et conclusion générale</b>	223



# *INTRODUCTION*



*« The great tragedy of science – the slaying of a beautiful hypothesis by an ugly fact. »*

*Thomas Henry Huxley; " Biogenesis and abiogenesis "*

# Introduction

Les phyllosilicates sont des minéraux d'importance dans l'industrie comme dans la compréhension pétrologique du métamorphisme. Parmi eux, les micas ont fait l'objet de nombreuses études, notamment à vocation thermobarométrique. Il est bien établi que leur composition varie avec les conditions de leur cristallisation : pression (P), température (T), mais aussi fugacité d'oxygène ( $fO_2$ ). Les micas sont utilisés fréquemment dans la reconstruction de chemins P-T-t. Les modèles thermodynamiques de ces minéraux sont désormais bien contraints et permettent de quantifier les réactions entre les minéraux.

Les argiles dioctaédriques alumineuses et les phengites ont des structures très semblables. Il est également connu depuis des décennies que les argiles sont les précurseurs directs des micas lors du métamorphisme prograde de métapélites. Or, il n'existe pas à ce jour de modèle thermodynamique permettant de rendre compte de la transformation des argiles en micas lors du métamorphisme prograde, et inversement du métamorphisme rétrograde des micas en argiles. Bien que les argiles soient parmi les minéraux les plus étudiés en terme de structure, la prédiction de leur comportement grâce à l'outil thermodynamique est considérablement plus complexe que pour les minéraux du métamorphisme de haut grade. Cela s'explique en partie par la difficulté de l'expérimentation sur ces phases minérales: cinétique lente des réactions, importance des fluides, difficultés à atteindre et renverser l'équilibre, complexité chimique et petite taille des phases ont brouillé les cartes au point que la stabilité mêmes des argiles à la surface de la Terre soit remise en cause (Jiang, 1990 ; Essene et Peacor, 1995). Des thermomètres empiriques, basés sur les variations observées de composition des argiles avec la température, ont été proposés pour les argiles (par exemple, Cathelineau, 1988 ; Battaglia, 2004) mais leur nature empirique limite leur application.

La méconnaissance des propriétés thermodynamiques des argiles a pour conséquence qu'en dessous de 350°C, le comportement des phases minérales dans la plupart des roches terrestres est plus difficilement prédictible qu'à haute température. Les reconstructions de chemins P-T-temps à l'aide de la thermodynamique macroscopique à l'équilibre sont très imprécises à basse température. De plus, les argiles sont communément utilisées dans les sites de stockage de déchets, et notamment de déchets nucléaires car les smectites présentent la propriété d'absorber les cations venus des solutions aqueuses (y compris les radionucléides : Millot, 1963 ; Brindley, 1980 ; Inoue, 1984 ; Newman, 1987 ; Fletcher et Sposito, 1989) dans

leur espace interfoliaire. Or, il est observé que leur réactivité avec leur environnement (par exemple, un container en acier) est forte, et ce dès les basses températures (les expériences in situ de Stripa menées conjointement par le CEA et le SKB (Suède) dans les années 1984 – 1990 le démontrent clairement). Pouvoir prédire les réactions minéralogiques impliquant les argiles à moyen - long terme est donc un challenge aux applications nombreuses. Finalement, l'étude des corps célestes « froids » (météorites et planètes telluriques) montre que les phyllosilicates sont présents dans ces environnements, et l'importance de mieux connaître le lien qu'ils entretiennent avec l'eau est évidente.

La capacité à incorporer de l'eau en position interfoliaire est en effet une des caractéristiques majeures des argiles. Les smectites calciques, par exemple, accueillent en général trois couches d'eau en position interfoliaire à 25°C et 1 bar (Ferrage et al., 2006 ; parmi d'autres). Des modèles thermodynamiques rendant compte de la déshydratation de ces couches d'eau lorsque la pression, la température ou l'activité d'eau varient ont déjà été proposés, par exemple par Ransom et Helgeson (1994a, 1994b, 1995). Toutefois, ces modèles sont incomplets, car il n'en est pas qui reproduise à la fois la déshydratation par paliers des smectites et leur équilibre avec les autres minéraux (quartz notamment, feldspaths et silicates d'alumine à haute température) et avec les phases fluides. De plus, Vidal et al. (2006) ont montré qu'il existe une zone d'ombre majeure concernant le comportement des phengites de basse température, car la technique des équilibres chlorite - phengite, pourtant bien contrainte, peine à en reproduire les conditions de formation. Considérer possible l'hydratation de ces phengites de basse température est le premier pas vers **un modèle thermodynamique commun pour les argiles et pour les micas** (ce dernier étant déjà bien établi pour les conditions de métamorphisme dépassant l'anchizone, notamment suite aux travaux de Parra et al., 2002).

Ces dernières années ont vu paraître de nombreuses publications traitant de la simulation numérique des interactions aux interfaces eau/argile, ou argile/métal, mais sans minimiser l'intérêt de ces études, il n'en reste pas moins que les bases de données inter-cohérentes des logiciels couramment utilisés par les pétrologues (TWEEQ, THERMOCALC, THERIAK-DOMINO par exemple) ne permettent pas de calculer une simple grille pétrogénétique prenant en compte les argiles et leur hydratation variable avec la température.

Il est envisageable d'améliorer cette situation. Ce travail est axé sur la thermodynamique des phyllosilicates de basses températures. Il a pour objectif d'appliquer les méthodes du métamorphisme aux minéraux de basse température, et tout particulièrement aux argiles, de façon à i) reproduire le comportement des minéraux argileux, ii) améliorer les estimations

thermobarométriques à basse température et iii) être en mesure de produire des grilles pétrogénétiques dès les premiers stades de la diagenèse. A la fois perfectionnées et assez simples à mettre en oeuvre, ces méthodes sont couramment utilisées et leur formalisme thermodynamique est bien établi. Les phyllosilicates, et tout particulièrement les phyllosilicates dioctaédriques alumineux (phengites, illites, smectites) ont été les sujets prioritaires de mon étude.

Cette étude a tout d'abord nécessité la création d'un logiciel capable d'identifier les réactions minéralogiques, quelles qu'elles soient, pour en calculer les conditions P-T d'équilibre grâce la technique des multi-équilibres (présentée plus loin). De tels logiciels existent déjà, mais en posséder et maîtriser le code source est indispensable à la souplesse nécessaire à certaines opérations initialement imprévues, qui se sont révélées innombrables. Ce travail, préalablement entamé par T. Parra puis V. de Andrade et E. Lewin, a été essentiel et mené à son terme. La seconde étape fut son application aux cartographies élémentaires obtenues à la microsonde électronique.

J'ai par la suite compilé plus d'un millier d'analyses de micas, phengites, illites et smectites dont les conditions de cristallisation ont été mesurées ou estimées indépendamment du modèle sur lequel je me suis basé (Parra et al., 2002), à partir de diverses publications (comprenant des résultats expérimentaux et des analyses du milieu naturel). Cette compilation et les résultats expérimentaux de déshydratation des argiles nous ont permis de modéliser les variations chimiques observées à basses températures dans les phyllosilicates dioctaédriques alumineux, la déshydratation des smectites, illites et interstratifiés illites / smectites ainsi que leur métamorphisme en phengites. Deux modèles aux philosophies différentes mais complémentaires en sont issus. J'ai appliqué un des ces modèles à la caractérisation thermobarométrique de deux échantillons de métapélites.

J'ai également eu la chance d'accéder à l'E.S.R.F. (*European Synchrotron Research Facility*) où j'ai pu obtenir *in situ* une cartographie qualitative de la teneur en eau d'une phengite dans un échantillon géologique. Cette analyse très intéressante demanderait à être reconduite avec un protocole expérimental différent pour obtenir des analyses quantitatives.

Estimer les propriétés thermodynamiques des minéraux par le calcul a été un passionnant travail de fond. Cela m'a conduit à tester plusieurs méthodes. Trouver une méthode fiable permettant de déterminer le signe, puis la magnitude des paramètres d'excès des solutions solides a constitué un défi dont la clef ne s'est révélée que bien tardivement. Le temps aura malheureusement manqué pour appliquer la méthode sélectionnée à la déshydratation des

argiles, mais les résultats que j'ai obtenus confirment tout l'intérêt de persévérer dans cette voie.

Ma thèse s'organise en 3 parties.

La première partie de ce manuscrit contient deux chapitres. Les notions thermodynamiques manipulées par la suite y sont exposées, de même que les techniques d'analyse et de traitement des analyses que j'ai utilisées. Le premier chapitre est dédié à la présentation de la thermodynamique à l'équilibre et des techniques d'estimation des conditions P-T de cristallisation des paragenèses à l'équilibre. Après avoir effectué un aperçu des notions et de la signification des paramètres utilisés, je souligne l'importance de l'utilisation d'une base de données inter-cohérentes. Je m'attarde par la suite sur la technique des multi-équilibres que j'ai utilisée intensivement et qui permet la considération des équilibres thermodynamiques locaux. Dans un second chapitre, je présente les techniques d'obtention de cartographies élémentaires à la microsonde électronique et de quantification des images obtenues. Ces techniques ont été développées récemment au LGCA et permettent une utilisation optimale de l'information que porte une image microsonde. Elles sont bien adaptées au traitement thermobarométrique avec la technique des multi-équilibres.

La seconde partie contient trois chapitres. Elle s'articule autour de la compréhension des liens entre argiles, phengites, hydratation et conditions P-T. Elle comprend deux publications dont la soumission accompagnera celle de ma thèse. Ces articles sont tous deux fondés sur une base commune : l'incorporation d'eau moléculaire en position interfoliaire dans les phyllosilicates y est traitée comme une solution solide entre des pôles purs hydratés et des pôles purs déshydratés. Chacun de ces articles constitue un chapitre. Dans le premier d'entre eux, nous proposons une approche thermodynamique pour modéliser la déshydratation des smectites avec l'augmentation de température ou la baisse de l'activité d'eau. Cette approche rend compte de la transformation des argiles en micas lors du métamorphisme prograde et fournit une explication à la stabilité des argiles aux conditions de surface sur Terre. Le modèle thermodynamique décrit est un modèle moléculaire contraint à partir de résultats expérimentaux. Il permet de construire des grilles pétrogénétiques par minimisation d'énergie, mais son application directe à la thermobarométrie est difficile. Dans le second article, une approche thermodynamique un peu différente est proposée. Elle repose sur l'application quasi-directe du modèle thermodynamique des phengites de Parra et al. (2002) et sur son extension aux argiles. Un modèle de solution solide unique pour les argiles dioctédriques alumineuses (illites, smectites et interstratifiés illites/smectites) et les phengites y est présenté.

Les propriétés thermodynamiques nécessaires ont été calibrées pour reproduire au mieux un vaste jeu d'analyses dont les conditions de cristallisation sont connues. Ce modèle est appliqué à un échantillon naturel. Pour clore cette seconde partie, je fournis dans un troisième chapitre les résultats d'une expérience de mesure de l'eau en position interfoliaire dans une phengite au sein d'un échantillon géologique. Une cartographie de l'état d'hydratation par spectrométrie d'absorbance infrarouge de cette phengite a été menée à l'E.S.R.F.

La troisième et dernière partie de ma thèse est consacrée aux techniques d'estimation par le calcul des propriétés thermodynamiques des minéraux de basses températures. Ces techniques sont présentées en deux chapitres distincts. Le premier d'entre eux s'attache à l'estimation de l'enthalpie standard de formation des phases qui nous intéressent. Plusieurs méthodes d'estimation de cette grandeur thermodynamique fondamentale y sont comparées. La méthode que nous avons finalement sélectionnée est appliquée à plusieurs phyllosilicates. Le second chapitre est dédié au calcul des paramètres contrôlant l'énergie d'excès le long des solutions solides. Ce chapitre s'achève par le calcul, très important dans la thermobarométrie des argiles, de l'énergie d'excès entre les pôles purs pyrophyllite et muscovite. Ce calcul est compatible avec les observations réalisées auparavant en milieu naturel. Ce chapitre a été rédigé en anglais pour faciliter sa compréhension par le jury.

Nous faisons en conclusion de ce mémoire une synthèse des résultats obtenus. De nouvelles questions y sont soulevées, elles ouvrent de nombreuses perspectives de travail.



# *PARTIE I*



*« S'il n'y avait pas la Science, combien d'entre nous pourraient profiter de leur cancer pendant plus de cinq ans ? »*

*Pierre Desproges*

# **Chapitre I : Apports de la thermodynamique à la compréhension des processus métamorphiques**

## **1. Introduction**

Le terme métamorphisme englobe l'ensemble des transformations minéralogiques, texturales et structurales subies par une roche (ou un ensemble de roches) lorsqu'elle est soumise à des conditions physico-chimiques différentes de son environnement d'origine. Les roches métamorphiques sont donc les roches, originellement sédimentaires ou magmatiques, qui ont été transformées et métamorphosées. La pétrologie métamorphique s'attache à retracer la formation et l'évolution de ces roches. Les transformations qui les affectent se font à l'état solide, par dissolution, diffusion, recristallisation, et non par fusion de matière, ce qui les différencie des roches ignées. Les roches métamorphiques sont non seulement fréquemment rencontrées à l'affleurement, mais si l'on en suit la définition précédente, toute roche sortie de son environnement d'origine est susceptible d'être une roche métamorphique.

L'étude du métamorphisme des roches et plus généralement des transformations minéralogiques est motivée par nombre de raisons, de la reconstruction géodynamique à la gestion des sites de stockage de déchets. Toutes ces études tendent toutefois vers le même objectif : appréhender l'évolution des systèmes minéralogiques en déséquilibre. Que ce soit lors de la datation de minéraux, de la reconstruction de l'histoire de la croûte terrestre, de la prédiction du comportement des barrières géologiques ou du calcul des transitions de phases dans le manteau, invariablement les notions de déséquilibre, de mouvement et d'évolution sont présentes.

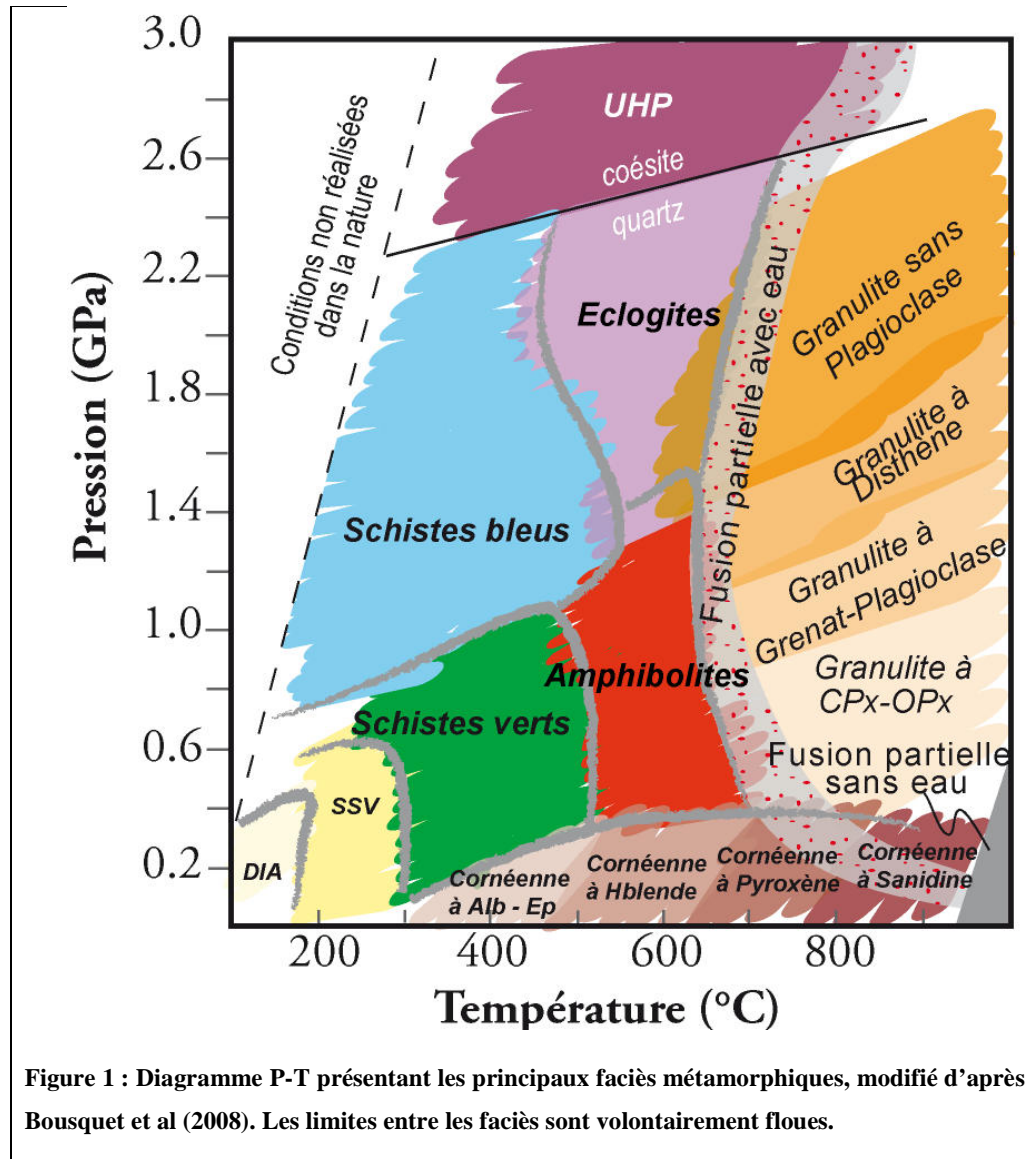
Au vaste champ d'application de l'étude du métamorphisme s'associent inmanquablement l'étude et la compréhension des caractéristiques physico-chimiques des minéraux composant le système. Nombre de concepts et de paramètres s'y rattachent et ainsi nombre d'outils ont été développés par différentes communautés, géologues bien sûr, mais aussi géochimistes, géophysiciens, pédologues, astrophysiciens, qui tous aspirent à concilier calculs, expérimentation et observations dans le milieu naturel. Parmi ces outils, l'outil thermodynamique est très présent et fréquemment mis à contribution pour une raison majeure : la thermodynamique permet la quantification du coût énergétique des processus

impliqués dans le métamorphisme. La caractérisation de l'équilibre est grâce à cela possible, de même que la prédiction de l'évolution des systèmes en déséquilibre. L'on peut dire qu'il existe plusieurs types de thermodynamique, applicables à différents objets et à différentes échelles, régis par des lois parfois différentes, mais qui convergent vers cette notion de description de l'évolution des systèmes en déséquilibre.

Plusieurs types de métamorphisme existent, tout comme plusieurs classifications de ces types de métamorphisme. On a pu les classer selon l'agent principal, le moteur, du métamorphisme, mais aussi selon le contexte géologique du métamorphisme (voir Spear, 1993). L'agent principal peut être thermique (métamorphisme de contact), dynamique (métamorphisme des cataclasites) ou une combinaison des deux, et les contextes géologiques extrêmement variés et hétérogènes à plusieurs échelles (continent, orogène, affleurement, lame mince, joints de grains...).

## **2. Faciès et gradients métamorphiques**

Le concept de faciès métamorphiques a été introduit par le pétrologue Eskola au début du siècle dernier. Comparant ses travaux à ceux de Goldshmidt qui étudiait une autre auréole de contact, il émit l'idée que les roches de composition similaires présentant des assemblages minéralogiques différents avaient pu connaître des conditions de pression (P) et de température (T) de cristallisation différentes. Sa vision plus globale que les concepts de l'époque, prenant en compte les assemblages minéralogiques (et donc les équilibres thermodynamiques entre plusieurs phases) et non plus exclusivement des minéraux indicateurs de l'intensité du métamorphisme, permit la définition des faciès métamorphiques. Ceux-ci sont l'expression de la relation entre l'assemblage minéralogique (la paragenèse, l'association de minéraux à l'équilibre) et la composition de la roche totale. Les faciès métamorphiques varient donc selon P et T, comme l'illustre la Figure 1. Ils ont été définis originellement pour des paragenèses de roches mafiques. Les limites entre les différents faciès peuvent donc être clairement représentées pour ces roches uniquement, et on pourrait définir un faciès pour chaque protolithe différent. Limiter le nombre de faciès en leur fournissant une définition dans l'espace PT a fait de ceux-ci des outils simples de communication.



La notion de gradient métamorphique s'est imposée sur l'observation de terrain du métamorphisme régional spatialement croissant. Reportés dans l'espace P-T, on observe une ligne, évolution régulière reliant les pics de métamorphisme rencontrés par les roches. En résumé, les trois gradients principaux (HP/BT, MP/HT, HT/BP) correspondent chacun à un contexte géologique différent, respectivement de subduction, d'épaississement crustal puis de métamorphisme de contact ou d'amincissement crustal. Dans l'espace P-T, les gradients métamorphiques sont limités par les conditions physiques régnant actuellement sur Terre : il y a une limite inférieure au gradient de HP/BT, environ 5°C/km, tout comme il y a des

températures et pressions maximales que les roches terrestres n'ont aucune chance de franchir en conditions naturelles.

### **3. Les variables du métamorphisme**

Les réactions métamorphiques ont lieu lorsque les roches sortent de leur environnement d'origine. Nous devons nous intéresser aux environnements initiaux et finaux pour comprendre ces réactions. On pensera tout d'abord à la composition de la roche. Les minéraux bien sûr, dont la structure est aussi importante que la composition, mais également les fluides, dont le rôle est difficile à apprécier lorsqu'ils ne sont pas connus. La composition de la roche totale et des fluides et autres éléments volatils interagissant avec elle définiront le système chimique, permettant ou non à certains minéraux de se développer. Cette notion fondamentale est très simple à illustrer par un exemple : le métamorphisme d'un carbonate pur, quel qu'en soit l'intensité, ne permettra pas l'apparition du moindre silicate.

Les contraintes externes appliquées au système sont d'importance prépondérante. Parmi elles, P et T sont très souvent citées, mais l'état de contrainte et particulièrement la contrainte déviatorique peuvent agir de façon non négligeable. Les autres variables couramment utilisées, telles que fugacité d'oxygène ou activité d'eau, dépendent des précédentes.

Si l'on connaît tous les éléments cités plus haut et leurs effets, alors l'on devrait être en mesure de prédire l'évolution des roches ou d'en retracer l'histoire, comme nous le verrons plus loin. L'outil thermodynamique est pour cela très précieux. Toutefois, une dernière variable, outil majeur ou obstacle difficile à surmonter, est d'importance dans l'étude du métamorphisme : le temps (t). Quand bien même tous les processus et variables définissant l'équilibre seraient connus et correctement décrits, il n'en resterait pas moins que les roches à la surface de la croûte terrestre sont majoritairement constituées de minéraux bien loin de leurs conditions de formation et d'équilibre. La faute aux cinétiques des réactions chimiques, aux très faibles vitesses de diffusion à basses températures, aux barrières énergétiques difficiles à franchir qui empêchent les minéraux de réagir pour amener entre les mains du géologue des roches n'ayant pas subi de changement notable depuis le manteau qu'elles connurent des dizaines de millions d'années plus tôt. Pour cette raison, la thermobarométrie et la création de chemins P-T-t sont possibles à basse température, mais plus compliquées qu'à haute température, au point que la stabilité même des argiles soit questionnée (Jiang et al., 1990 ; Essene et Peacor, 1995).

## 4. Etude des métapélites et chemins P-T-t

Reconstruire l'histoire d'une roche métamorphique, par exemple en créant son chemin P-T-t, dépend de l'apparition des phases indicatrices des conditions PT. Il faut pour cela que de telles phases existent ! Il se comprend intuitivement que plus le système chimique sera complexe et plus de nouvelles phases seront susceptibles d'apparaître. La règle des phases de Gibbs l'illustre un peu différemment : elle relie le nombre de variables du système au nombre de contraintes que le système connaît. Elle exprime le degré de liberté du système, sa variance  $V$ , qui s'écrit :

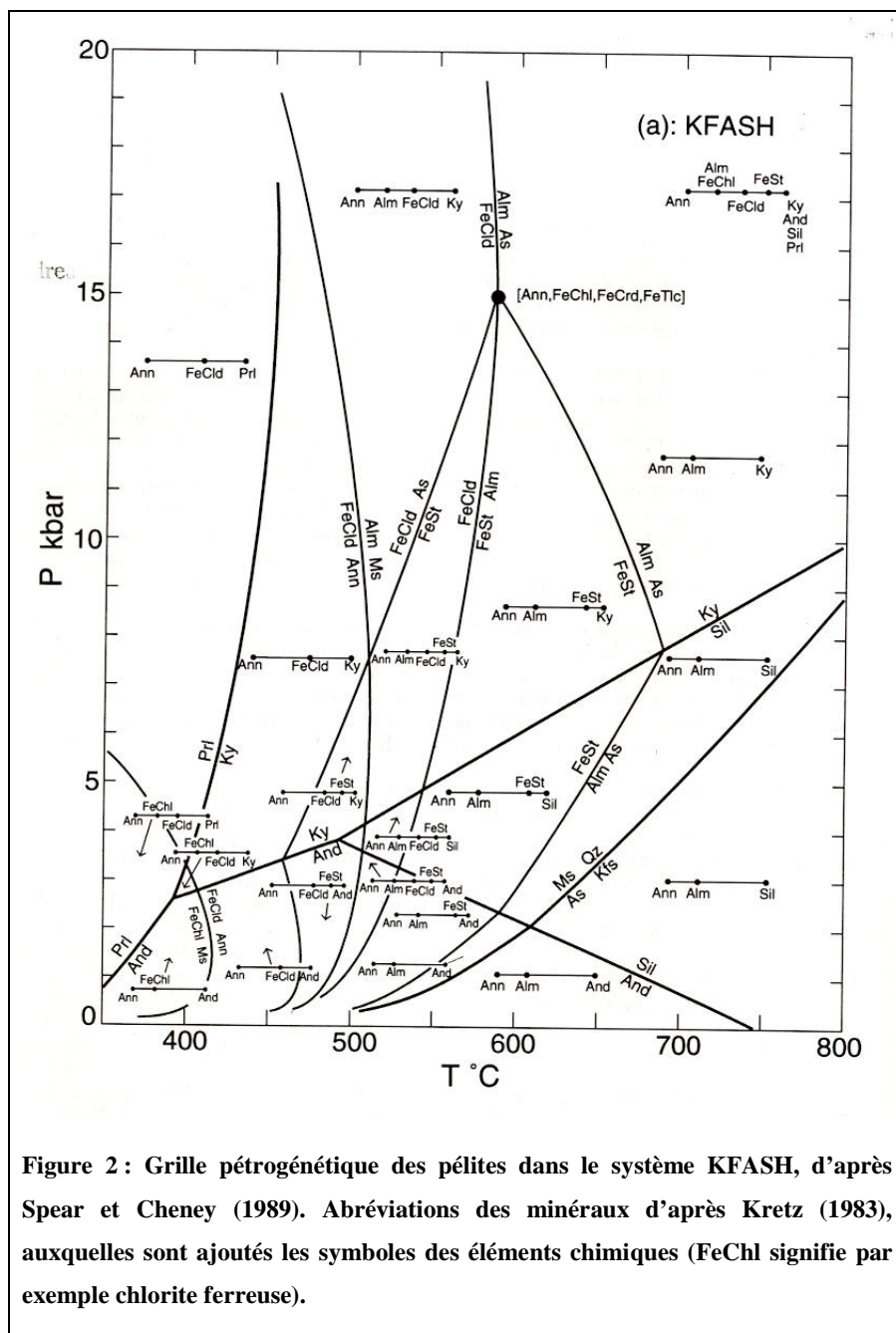
$$V = ncs + 2 - ncph \quad (1-1)$$

Le chiffre 2 représente le nombre de paramètres intensifs s'appliquant au système, dans notre cas ce sont P et T.  $ncs$  est le nombre de composants du système,  $ncph$  le nombre de composants de phases du système. Les composants du système sont les espèces chimiques nécessaires à exprimer la variabilité chimique du système. Les composants de phases sont les espèces chimiques nécessaires pour décrire la variabilité chimique d'une phase spécifique. La phase, que dans notre cas on peut appeler le minéral, est une substance aux propriétés physico-chimiques homogènes.

Une variance nulle indiquera un point dit invariant dans l'espace P-T, égale à l'unité elle dessinera une droite, à deux elle délimitera un champ. Dans le cas bien connu des silicates d'alumine, observer andalousite, sillimanite et disthène à l'équilibre implique une seule condition de P et T : le système peut n'être décrit que par un seul composant  $Al_2SiO_5$ , et trois phases minérales différentes coexistent donc la variance est nulle. Si l'on n'observe qu'une seule des trois phases, la paragenèse a une variance égale à deux et l'information thermobarométrique est alors plus limitée. Il en va de même pour les polymorphes du quartz.

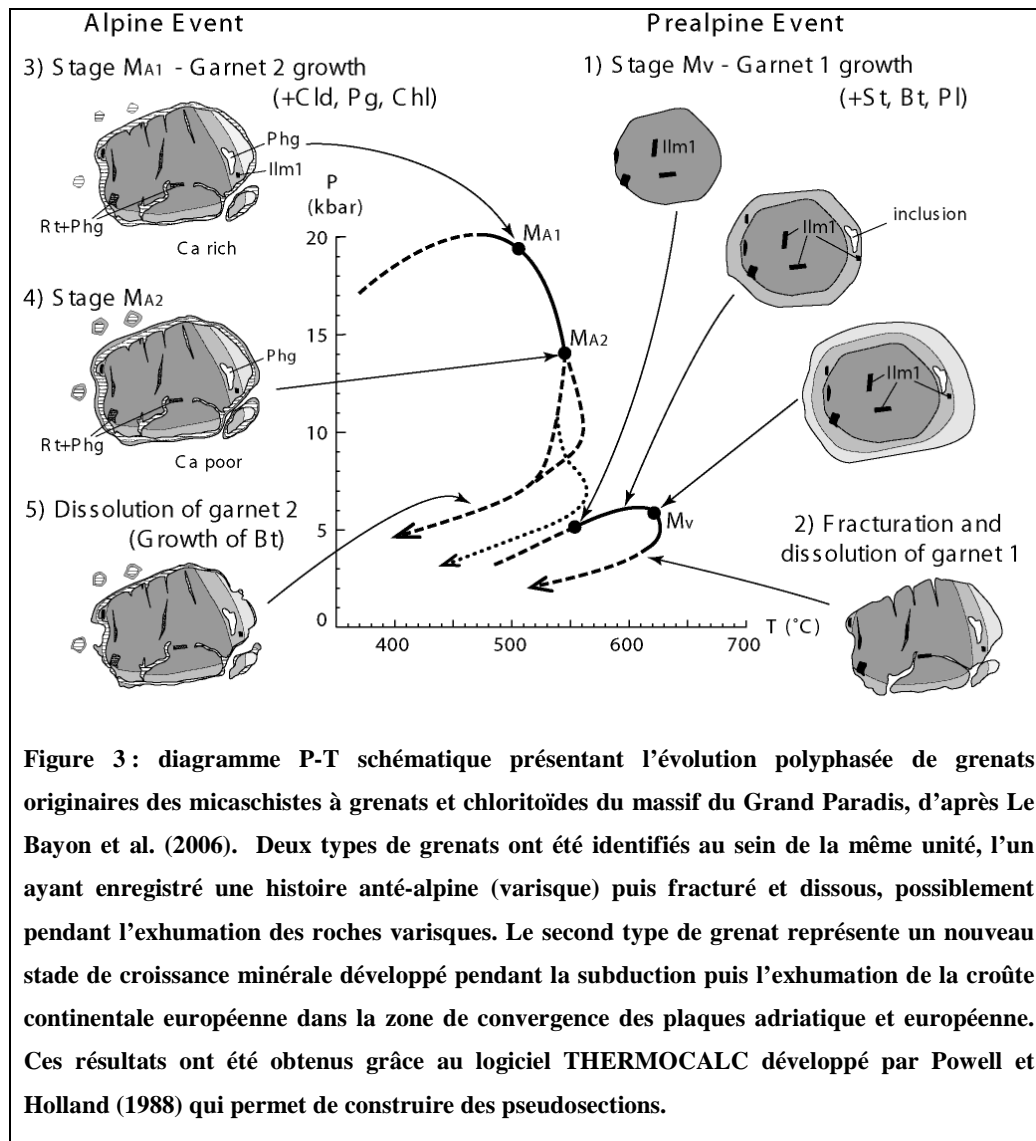
Augmenter le nombre de composants du système ainsi que sa complexité chimique provoque l'augmentation du nombre de phases susceptibles d'apparaître, et également le nombre de paragenèses susceptibles d'être observées. C'est là tout l'intérêt de l'étude du métamorphisme des métapélites. Ces roches présentent un système suffisamment complexe sans être inabordable (90% des schistes pélitiques sont compris dans le système KFMASH, d'après Spear, 1993). Elles ont permis la création de nombreuses grilles pétrogénétiques,

telles que présenté en Figure 2, à l'aide des propriétés thermodynamiques des phases et/ou des expériences de calibration / encadrement des réactions minéralogiques.



La cinétique plus faible des réactions de rétro-morphose (le passage des conditions du pic de métamorphisme aux conditions de l'affleurement) permet fréquemment de conserver plusieurs paragenèses au sein d'une même roche, dépendamment bien sûr des vitesses de refroidissement et d'exhumation. Par l'étude thermobarométrique des minéraux en inclusion, par exemple dans les grenats, ou des zonations, on peut accéder aux conditions de

cristallisation durant le métamorphisme prograde. Les informations ainsi extraites permettent de retracer le chemin P-T-t de la roche métamorphique ou de l'unité si plusieurs roches sont utilisées. Reconstruire un chemin P-T est une chose difficile car les informations thermobarométriques sont souvent très lacunaires, empêchant de connaître le trajet suivi par la roche entre deux points P-T. Un exemple de chemin P-T établi à partir de grilles pétrogénétiques est présenté en Figure 3. Il y apparaît clairement que les arguments texturaux restent majeurs dans ce type de travail.





## 5. Le métamorphisme à basse température

La limite du métamorphisme à basse température est plutôt floue, bien que les processus de transformation des sédiments dès le début de leur compaction entrent dans la définition des processus métamorphiques. Une partie importante de ce travail concerne les basses températures, et nous verrons plus loin que les argiles, dès les basses températures, subissent des transformations que l'on peut représenter avec des modèles issus du métamorphisme « vrai », ce par quoi on entend en général que l'anchizone est atteinte ou dépassée. D'après Spear (1993), il est souvent considéré qu'une telle limite est atteinte lors de la déstabilisation de la pyrophyllite au profit d'un silicate d'alumine, comme présenté en Figure 2. Nous ne considérerons jamais cette réaction comme limitante.

## 6. Concepts fondamentaux de thermodynamique

Nous avons énoncé que les outils thermodynamiques permettent d'estimer les conditions P-T de cristallisation d'une paragenèse donnée. L'utilisation de ces outils et leur calibration nécessitent une présentation de leur fonctionnement. Cette présentation n'a aucunement la prétention d'établir une revue exhaustive des connaissances en thermodynamique mais mettra en lumière les objectifs de ce travail.

La thermodynamique des minéraux s'applique avant tout à l'échelle macroscopique, répondant à une mécanique depuis l'échelle de la molécule. L'échelle atomique ou sub-atomique relève de la mécanique statistique et/ou de la mécanique quantique. Toutefois les développements actuels dans ces domaines amènent en permanence des précisions sur la thermodynamique à plus grande échelle.

La définition du système est la première étape de toute application thermodynamique. Il constitue la partie de l'univers que l'on considère, décrit avec certaines propriétés *intensives* (P, T, etc.) et *extensives* (volume V, nombre de moles, enthalpie, etc.).

## 6.1. Premier principe de la thermodynamique et définition de l'enthalpie

Le premier principe de la thermodynamique énonce la conservation de l'énergie. « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme », a dit Lavoisier. Cette phrase célèbre illustre le concept qui lie la chaleur au travail :

« *Quand un système subit une transformation, la somme algébrique des diverses variations d'énergie, du flux de chaleur, du travail effectué, etc..., est indépendant du mécanisme de cette transformation. Elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.* » (Prigogine et Defay, 1954).

Autrement dit :

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q + W \quad (1-2)$$

Où  $\Delta E$  est la variation d'énergie totale lors de toute transformation,  $\Delta U$  la variation d'énergie interne du système,  $\Delta E_c$  la variation d'énergie cinétique du système,  $\Delta E_p$  la variation d'énergie potentielle du système,  $Q$  et  $W$  respectivement la chaleur et le travail échangés pendant la transformation. Pour un système au repos,  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_p$  sont nulles :

$$\Delta U = Q + W \quad (1-3)$$

Ainsi travail et chaleur sont liés, et la variation d'énergie du système ne dépend pas du chemin suivi pendant la transformation. Cette relation n'est pas si intuitive, et White s'en étonne en ces termes :

« [...] *in fact, there is no good reason why heat and work should be equivalent. This law is simply an empirical observation [...] : experience has found no contradiction of it.* » (White, 2003).

Le travail, induit par les forces de pression, s'écrit :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1-4)$$

La variation  $dU$  d'énergie du système au cours d'une réaction est donc égale à

$$dU = dQ_p + dW \quad (1-5)$$

La chaleur produite pendant la réaction,  $dQ_p$ , peut de ce fait s'écrire comme la somme d'une différence entre deux termes, dont l'un réfère à l'état initial ( $U_I, V_I$ ), et l'autre à l'état final ( $U_F, V_F$ ) :

$$dQ_p = (U_F + P \cdot V_F) - (U_I + P \cdot V_I) \quad (1 - 6)$$

On appelle enthalpie la quantité  $U + P \cdot V$ , cette quantité est désignée par la lettre  $H$ .  $U$ ,  $P$  et  $V$  ne dépendent que de l'état du système et non du chemin emprunté pour atteindre cet état, l'enthalpie est donc elle aussi une fonction d'état.

## 6.2. Variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique

Les réactions entre les minéraux sont des réactions chimiques. La variation de chaleur, c'est à dire la quantité de chaleur produite ou consommée, lors d'une réaction chimique, à pression constante est appelée enthalpie de réaction et notée  $\Delta H_r$ . Une réaction exothermique a une enthalpie de réaction négative tandis qu'une réaction endothermique a une enthalpie de réaction positive.

L'enthalpie dépend des paramètres intensifs  $P$ ,  $T$ , et de la quantité de matière.

Lors de la réaction  $a.X + b.Y \rightarrow c.W + d.Z$ , la variation d'enthalpie associée est égale à la somme des enthalpies de formation des composants de la réaction pondérées par leurs coefficients stoechiométriques, ces derniers étant négatifs pour les réactifs :

$$\Delta H_r = -a \Delta H_f[X] - b \Delta H_f[Y] + c \Delta H_f[W] + d \Delta H_f[Z] \quad (1-7)$$

L'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  d'un composé est la différence entre l'enthalpie absolue de ce composé et la somme des enthalpies absolues des éléments qui le composent. On ne connaît pas les enthalpies absolues des éléments, que l'on pose nulle par définition aux conditions standards. Ainsi, à 25°C et 1 bar, l'enthalpie standard de formation d'un composé est notée  $\Delta H^\circ_f$  et constitue une des trois propriétés thermodynamiques de base en pétrologie. Ces enthalpies sont usuellement négatives.

A pression constante, l'enthalpie d'un composé varie avec la température et ainsi l'enthalpie d'une réaction. La capacité calorifique  $C_p$ , reliant la variation de la quantité de chaleur à la variation de température à pression constante est

$$C_p = (\delta H / \delta T)_P = (\delta Q_P / \delta T)_P \quad (1-8)$$

Cette fonction permet de calculer la variation d'enthalpie due à un changement de température :

$$\Delta H^\circ(T, P_0) - \Delta H^\circ(T_0, P_0) = \int_{T_0}^T \Delta C_p(T).dT \quad (1-9)$$

Pour la plupart des solides et des liquides, l'énergie interne  $U$  ne varie que faiblement avec la pression. Cependant la gamme des pressions étudiées en sciences de la Terre (s'échelonnant sur plusieurs dizaines de kilobars) implique généralement de prendre en considération la variation de l'enthalpie avec la pression. On utilise alors l'expansion thermique  $\alpha$  :

$$\alpha = 1/V (dV/dT)_P \quad (1-10)$$

dans l'expression suivante du calcul de la variation d'enthalpie avec la pression :

$$\Delta H^\circ(T_0, P) - \Delta H^\circ(T_0, P_0) = \int_{P_0}^P \Delta V - \Delta V.\alpha.T.dP \quad (1-11)$$

On peut alors calculer l'enthalpie d'un composé à P,T quelconques de la manière qui suit :

$$\Delta H(T, P) = \Delta H^\circ f(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C_p.dT + \int_{P_0}^P \Delta V.\alpha.T.dP \quad (1-12)$$

### 6.3. Second principe de la thermodynamique, entropie et équilibre

Le second principe de la thermodynamique établit qu'il existe une direction vers laquelle les réactions vont tendre naturellement. Il introduit la notion d'irréversibilité des phénomènes physiques, que White (2003) exprime de la sorte :

« *You can't shovel manure into the rear end of a horse and expect to get hay out its mouth* ».

Le second principe postule l'existence d'une quantité appelée entropie et notée  $S$ . Cette quantité a été baptisée par Clausius (1867) qui se basait sur les travaux de Carnot (1824). Clausius a montré que l'intégrale de la grandeur  $\delta Q / T$  d'un processus réversible est une fonction d'état. La variation de cette fonction peut donc s'écrire :

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = \int_{initial}^{final} \frac{\delta Q_p}{T} dT \quad (1-13)$$

Dans le cas d'un processus irréversible, il y a production d'entropie,  $\Delta S$  est positif. Un processus réversible a un  $\Delta S$  nul, et une perte d'entropie est impossible : l'entropie de l'univers va croissante au cours du temps (ce qui définit la flèche du temps). Si l'entropie du système peut diminuer (prenons l'exemple d'un être vivant qui régule sa température, et ce faisant, diminue son entropie), l'entropie du système et de son environnement ne peut qu'augmenter ou stagner (l'être vivant échange sa chaleur avec le milieu en transpirant, ce qui demande de l'énergie qui va augmenter l'entropie de l'environnement lors de l'évaporation des molécules d'eau).

La mécanique statistique fournit une définition de l'entropie qui la relie au nombre  $\Omega$  d'états énergétiques (microscopiques) dans lesquels le système a une probabilité de se trouver. L'entropie statistique se calcule avec la formule de Boltzmann :

$$S = k \cdot \ln (\Omega) \quad (1-14)$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann, égale à environ  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

Il apparaît ici que quand l'être vivant transpire pour réguler sa température, il échange de l'eau avec son environnement. Le nombre de micro-états accessibles à l'environnement va donc augmenter, et ainsi son entropie. L'entropie n'est donc pas reliée qu'aux échanges de température et dépend fortement des variations de volume. Cette relation a d'importantes

conséquences et sera utilisée plus tard dans ce travail, mais ne permet pas le calcul de l'entropie des systèmes beaucoup trop complexes que nous considérons.

Dans les échantillons géologiques, le travail est essentiellement caractérisé par des variations de  $P$  et  $V$ . En combinant les deux premiers principes, on peut écrire lors d'une réaction :

$$dU \leq TdS - PdV \quad (1-15)$$

Lorsque la réaction touche à sa fin, on comprend qu'on approche l'équilibre à  $S$  et  $V$  donnés, l'énergie du système est alors minimale. Il en est de même pour l'enthalpie, égale à  $U + P.V$ . Le changement d'enthalpie d'un système s'exprime :

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1-16)$$

On en tire la relation suivante :

$$dH \leq TdS + VdP \quad (1-17)$$

Pour un processus réversible, les inégalités 1-15 et 1-17 sont des équations.

Il ressort des deux premiers principes de la thermodynamique :

1. que l'énergie interne d'un système fermé est tout le temps conservée
2. que l'énergie interne d'un système à l'équilibre est minimale
3. que l'entropie d'un système à l'équilibre est maximale

#### **6.4. Troisième principe de la thermodynamique, entropie absolue et entropie de réaction**

L'entropie d'une substance tend vers zéro lorsque la température absolue, 0K, est approchée. Ce principe, appelé prince de Nernst, constitue la troisième loi de la thermodynamique. En effet, au zéro absolu, un solide cristallin parfait ne peut avoir qu'un

seul arrangement, et donc selon 1-14 son entropie est nulle. Cela implique que chaque substance ait une valeur finie positive d'entropie, dépendante de la température.

Le calcul de l'entropie d'un composé à P,T quelconques requiert l'intégration suivante :

$$S(T, P) - S(T_0, P_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_0}^P V \cdot \alpha \cdot dP \quad (1-18)$$

Les substances géologiques ne sont pas des solides cristallins parfait et quand bien même ce serait le cas, une entropie résiduelle  $S_0$  doit être considérée dans le cas des solutions solides. On calcule ainsi l'entropie configurationnelle des minéraux dont plusieurs atomes se mélangent sur le même site cristallographique :

$$S_0 = S_{conf} = -R \sum_j m_j \sum_i X_{ij} \cdot \ln X_{ij} \quad (1-19)$$

Où R est la constante des gaz parfaits,  $m_j$  le nombre total d'atomes par unité de formule structurale dans le site cristallographique j et  $X_{i,j}$  la fraction molaire de l'atome i sur le site j. Cette valeur est indépendante de P, T ou de la nature des atomes qui se mélangent mais dépend de leur nombre.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer l'entropie totale d'une substance à P,T quelconques:

$$S_{P,T} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_{ref}}^P V \cdot \alpha \cdot dP + S_0 + \Delta S_\phi \quad (1-20)$$

Où  $\Delta S_\phi$  est le changement d'entropie lié à un éventuel changement de phase. Les entropies absolues des substances aux conditions standard ( $P_{ref} = 1\text{bar}$ ) sont notées  $S^\circ$ .

Les entropies étant des propriétés additives, l'entropie d'une réaction se calcule de la même manière que l'enthalpie d'une réaction :

$$\Delta S^\circ_r = \sum_i \nu_i \cdot S^\circ_i \quad (1-21)$$

Où  $\Delta S^{\circ}r$  est l'enthalpie standard de réaction.

## 6.5. Energie libre et équilibre

Pour un processus réversible, l'expression 1-15 implique que  $dU - TdS = -PdV$ .  $TdS$  représente l'énergie dispersée en chaleur et non en travail,  $PdV$  l'énergie utilisée pour le travail. De ce fait la quantité  $A$  d'énergie interne disponible pour le travail est :

$$A \equiv U - TS \quad (1-22)$$

Cette grandeur est connue comme l'énergie libre de Helmholtz. Son expression différentielle est :

$$dA = -SdT - PdV \quad (1-23)$$

L'énergie libre de Gibbs s'exprime d'une façon similaire, mais elle se soustrait à l'enthalpie et non à l'énergie interne. Cette grandeur est l'une des grandeurs les plus importantes en thermodynamique. Elle désigne la quantité d'énergie disponible pour le travail indépendant des forces de P/V, comme le travail chimique (White, 2003). Notée  $G$ , elle se calcule de la manière suivante :

$$G \equiv H - TS \quad (1-24)$$

Ou, pour un système avec un seul composant :

$$dG = VdP - SdT \quad (1-25)$$

L'énergie libre de Gibbs est également appelée enthalpie libre de Gibbs.

Lors d'un processus réversible, le changement de  $G$  est égal à :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1-26)$$



Et de même que les enthalpies et entropies de réaction, on calcule l'énergie libre de réaction comme la somme des énergies libres des produits moins celle des réactifs :

$$\Delta Gr = \sum_i v_i \Delta G_i \quad (1-27)$$

L'enthalpie libre de formation d'un composé est calculée aux conditions standard à partir des enthalpies et entropies de formation des composés en regard de leurs éléments :

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ \quad (1-28)$$

L'enthalpie libre est un formidable outil pour déterminer l'équilibre d'une réaction chimique. A l'équilibre thermodynamique, la somme des énergies libres des produits et des réactifs est nulle ( $\Delta Gr = 0$ ). Le signe de l'enthalpie libre d'une réaction a également son importance : parce que l'énergie libre contient le terme entropique, elle est utilisée pour déterminer la direction des processus. Ainsi à P et T fixées, une réaction chimique aura lieu dans la direction où  $\Delta Gr$  est inférieur à zéro. Une réaction avec un  $\Delta Gr$  positif n'aura pas lieu, et un composé dont l'enthalpie libre de formation est positive ne se formera pas aux conditions standard.

La relation entre équilibre et énergie libre de Gibbs d'une réaction est donc claire. Toutefois il faut noter que l'expression de G est dénuée de tout caractère cinétique, elle ne permet donc pas de prendre en compte la métastabilité (l'apparence d'équilibre due à l'existence de barrières énergétiques empêchant d'atteindre rapidement l'équilibre). Dans les échantillons géologiques, cela se traduit fréquemment par la nécessité de considérer un équilibre thermodynamique *local* (typiquement, le contact entre deux minéraux dans une lame mince, comme en Figure 3) et non *global*.

## 6.6. Notion de potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un composé représente la variation de l'énergie libre de Gibbs du système en fonction du nombre de moles de ce composé, toutes les autres caractéristiques du système étant maintenues constantes. On écrit donc ce potentiel comme la dérivée partielle molaire de l'énergie libre de Gibbs :

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (1-29)$$

L'énergie libre de Gibbs du système est égale à la somme des potentiels chimiques des composants du système :

$$G = \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (1-30)$$

Pour un système à plusieurs composants, avec des compositions variables, l'équation 1-25 se complète de la sorte :

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (1-31)$$

On tire de la combinaison des équations 1-30 et 1-31 la relation de Gibbs-Duhem :

$$V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i n_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (1-32)$$

Cette relation est un autre moyen d'exprimer la conservation de l'énergie. Elle contraint les changements simultanés de P, T et composition, et implique que les potentiels chimiques ne varient pas de façon indépendante à P et T fixées.

Une autre propriété importante des potentiels chimiques est qu'à l'équilibre, le potentiel chimique d'un composant est minimal et égal dans toutes les phases où il s'exprime (ex : potentiel chimique du composant « forstérite » dans toutes les olivines d'une péridotite).

Au cours d'une réaction chimique, la variation d'énergie libre de Gibbs s'écrit également :

$$\Delta Gr = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i \quad (1-33)$$

## 7. Thermodynamique des solutions solides

L'étude des solutions solides représente la majeure partie de ce travail. Les solutions solides sont définies comme des variations continues de composition entre plusieurs composants solides de structures similaires. Les composants aux compositions extrêmes sont nommés pôles purs. La notion de structures similaires indique que lorsque l'on fait évoluer la composition d'un pôle pur à l'autre, on n'observe pas de changement de phase.

Les solutions solides peuvent concerner l'échange d'un cation par un autre, dans ce cas également chargé, sur le même site, elles sont alors dites simples et deux pôles purs sont suffisants pour les décrire (ex : la substitution Mg-Fe dans les olivines entre les pôles purs forstérite et fayalite). Elles peuvent décrire les substitutions couplées de type « Tschermak », à savoir les substitutions impliquant trois cations ou plus sur plusieurs sites cristallographiques, dont le budget est bien entendu nul (ex : deux cations  $Al^{3+}$  s'échangeant avec un  $Mg^{2+}$  et un  $Si^{4+}$  dans les pyroxènes, ou un cation  $K^+$  et un  $Al^{3+}$  s'échangeant avec un  $Si^{4+}$  comme cela s'observe dans les micas). Les solutions solides peuvent également décrire les échanges entre anions (groupements hydroxyles et ion  $F^-$  dans les phyllosilicates), ou encore les substitutions entre isotopes.

Dans les calculs thermodynamiques, on utilise les propriétés des pôles purs pour représenter celles des minéraux aux compositions intermédiaires, auxquelles s'ajoutent des paramètres décrivant le coût énergétique des échanges.

Cherchant toujours à calculer  $\Delta Gr$ , on introduit la notion d'activité pour les solutions solides :

$$\Delta Gr = \Delta G^{\circ}r + R.T.\ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (1-34)$$

$a_i$  étant l'activité du composant (pôle pur)  $i$  dans la phase et  $R$  la constante des gaz parfaits. On appelle constante d'équilibre la constante  $K_{eq}$  égale au produit des activités des composants de la réaction :

$$K_{eq} = \prod_i a_i^{v_i} \quad (1-35)$$

Une relation très importante est qu'à l'équilibre,  $\Delta G_r$  est égal à zéro, donc :

$$\Delta G_r^\circ = - R.T \ln K_{eq} \quad (1-36)$$

Les propriétés standard, les propriétés d'expansion thermique et les capacités calorifiques des composants connues, nous visons désormais à calculer l'activité de chaque composant dans les phases où ils s'expriment pour prédire les réactions minéralogiques du système. Nous devons donc bâtir un modèle d'activité qui va dépendre du comportement de la solution solide.

### 7.1. Les solutions solides idéales

Les solutions solides idéales suivent la loi de Raoult, chimiste français qui énonça que dans un mélange de gaz supposés parfaits, la pression partielle de chaque gaz peut s'exprimer comme le produit de sa fraction molaire  $X_i$  dans le mélange par la pression totale  $P_{total}$  :

$$P_i = X_i P_{total} \quad (1-37)$$

En terme de potentiels chimiques, cela se traduit par :

$$\mu_{i, idéal} = \mu_i^\circ + RT \ln X_i \quad (1-38)$$

Où  $\mu_i^\circ$  est le potentiel chimique du composant  $i$  pur à l'état standard et  $\mu_{i, idéal}$  le potentiel du composant  $i$  dans la phase (ici le mélange de gaz parfaits). Calculer le potentiel chimique dans le cas d'une solution solide idéale ne demande que de connaître la fraction du pôle pur dans la phase.

Les mélanges idéaux sont en effet assez simples à décrire. Le long d'une solution solide idéale, volume et enthalpie des composés évoluent comme la combinaison linéaire des volumes et enthalpies des composants de la phase :

$$V = \sum_i X_i V_i \quad (1-39)$$

$$H = \sum_i X_i \cdot H_i \quad (1-40)$$

Cela n'est pas le cas de l'entropie. A la température absolue, le nombre de micro-états accessibles au composé intermédiaire n'est pas nul, il existe une entropie configurationnelle (décrite en 1-19). Petite subtilité, l'entropie configurationnelle peut exister dans les composants également (par exemple dans la muscovite, même « pôle pur » il existe un mélange  $\text{Al}^{3+} / \text{Si}^{4+}$  en position tétraédrique). Ainsi le long d'une solution solide idéale :

$$S_{\text{solutionidéale}} = \sum_i X_i \cdot S_i + \Delta S_{\text{mélange}} \quad (1-41)$$

Avec

$$\Delta S_{\text{mélange}} = -R \cdot \sum_i X_i \cdot \ln(X_i) \quad (1-42)$$

L'énergie libre d'un mélange idéal vaut donc :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = \Delta H_{\text{mélange}} - T \Delta S_{\text{mélange}} \quad (1-43)$$

Soit

$$\Delta G_{\text{mélange}} = R \cdot T \cdot \sum_i X_i \ln X_i \quad (1-44)$$

puisque l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{\text{mélange}}$  est nulle dans le cas idéal. L'enthalpie libre de Gibbs d'une solution solide idéale vaut alors :

$$\Delta G_{\text{solutionidéale}} = \sum_i X_i \cdot \mu_i = \sum_i X_i \cdot \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \sum_i X_i \cdot \ln X_i \quad (1-45)$$

Les solutions solides réelles sont souvent non idéales. Parfois, la non-idéalité est suffisamment faible pour être négligée (ex : substitution Mg-Fe dans les carpholites, ce travail). Dans les autres cas, on doit calculer un modèle d'activité plus complexe.

## 7.2. Les solutions solides non idéales

Présentons tout d'abord la loi de Henry, chimiste anglais qui formula que dans les gaz réels, la pression partielle d'un composant  $i$  vaut, à la limite de dilution ( $X_i$  tend vers zéro):

$$P_i = hX_i \quad (1-46)$$

$h$  étant une constante. Dans une solution solide réelle, le potentiel chimique se comporte comme une combinaison de la loi de Raoult et de la loi de Henry (Figure 4). Dans les deux cas, le potentiel chimique varie avec la composition. Lorsque le composé est proche du composant  $i$ , la loi de Raoult (1-38) s'applique. Lorsque le composant  $i$  est infiniment dilué dans la phase, la loi de Henry veut que :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln hX_i \quad (1-47)$$

On définit alors  $\mu_i^*$  potentiel chimique apparent comme

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln h_i \quad (1-48)$$

On a donc entre ces deux domaines :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln X_i + RT \ln h_i = \mu_i^* + RT \ln X_i \quad (1-49)$$

Le potentiel chimique apparent  $\mu_i^*$  est plus grand que le potentiel chimique  $\mu_i^\circ$ , et le potentiel chimique  $\mu_i$  varie selon la composition entre ces deux potentiels, ce qui peut se traduire de la sorte : l'activité du composant  $i$  dans la phase varie en fonction de sa fraction molaire.

Autrement dit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1-50)$$

Ce qui implique que dans les solutions solides idéales l'activité soit égale à la fraction molaire. Dans les solutions solides non idéales, l'activité du composant  $i$  dans la phase se calcule comme:

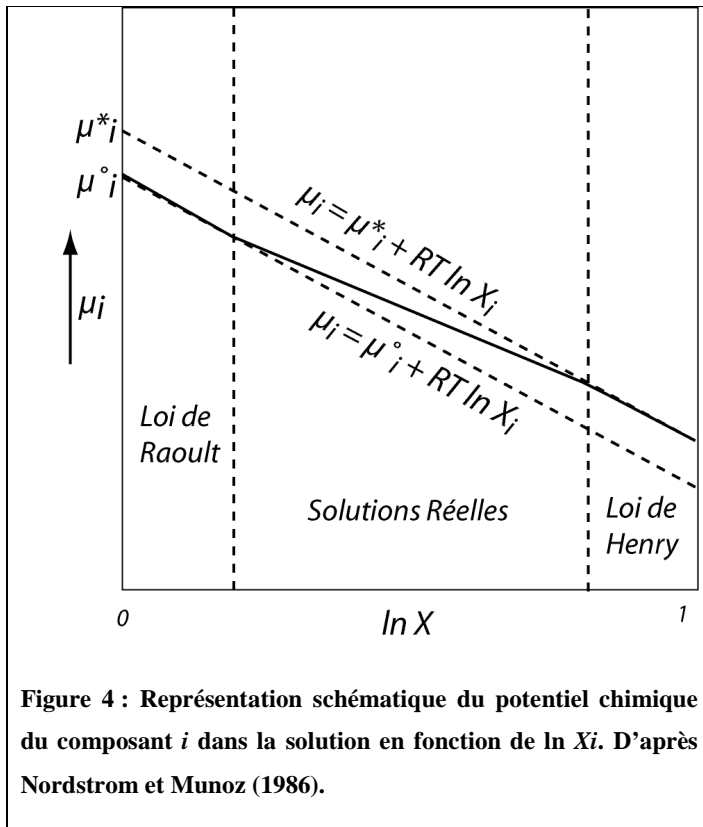
$$a_i = X_i \gamma_i \quad (1-51)$$

$\gamma_i$  est appelé coefficient de non-idéalité.

On écrit donc le potentiel chimique comme la somme du potentiel du composant à l'état pur, d'une partie idéale et d'une partie non idéale:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \alpha.R.T. \ln X_i + \alpha.R.T. \ln \gamma_i \quad (1-52)$$

Pour connaître  $\gamma_i$ , on doit établir un modèle d'activité.



On utilise à cette fin des fonctions d'excès, définies comme les fonctions d'états égales à la différence entre une fonction d'état dans une solution solide idéale et à cette même fonction d'état dans une solution solide réelle à P, T et composition fixées. Nous manipulerons par la suite quatre fonctions d'excès :

$$G_{xs} \equiv G_{réel} - G_{idéal} \quad (1-53)$$

$$H_{xs} \equiv H_{réel} - H_{idéal} \quad (1-54)$$

$$S_{xs} \equiv S_{réel} - S_{idéal} \quad (1-55)$$

$$V_{xs} \equiv V_{réel} - V_{idéal} \quad (1-56)$$

Où  $G_{xs}$ ,  $H_{xs}$ ,  $S_{xs}$  et  $V_{xs}$  sont respectivement les énergies libres de Gibbs, enthalpies, entropies et volume d'excès. Le long d'une solution solide non idéale,  $\Delta H_{\text{mélange}}$  et  $\Delta V_{\text{mélange}}$  sont nuls, soit :

$$\Delta G_{xs} = \Delta G_{\text{réel}} - \Delta G_{\text{mélange}} \quad (1-57)$$

$$\Delta H_{xs} = \Delta H_{\text{réel}} \quad (1-58)$$

$$\Delta S_{xs} = \Delta S_{\text{réel}} - \Delta S_{\text{mélange}} \quad (1-59)$$

$$\Delta V_{xs} = \Delta V_{\text{réel}} \quad (1-60)$$

Les fonctions d'excès sont généralement représentées par un développement limité en séries de MacLaurin. Ce développement de la forme :

$$G_{xs} = A + B.X_2 + CX_2^2 + DX_2^3 + \dots \quad (1-61)$$

est la plupart du temps tronqué après le troisième ou quatrième terme, selon que la solution solide est symétrique ou asymétrique. Ceci est la base des équations de Margules (1895) qui sont fréquemment utilisées pour représenter les paramètres d'excès. On exprime ainsi l'énergie libre d'excès pour une solution solide binaire:

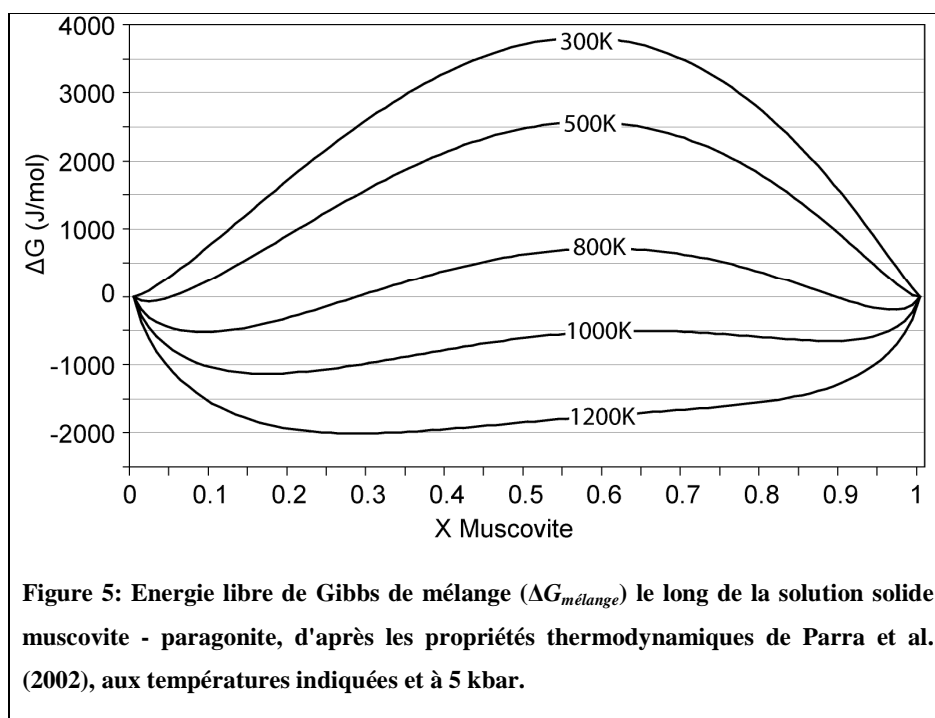
$$G_{xs} = X_1.X_2(W_{G1}.X_2 + W_{G2}.X_1) \quad (1-62)$$

Où  $X_1$  est la fraction molaire du composant 1,  $X_2$  celle du composant 2 ( $X_2 = 1-X_1$ ), et  $W_{G1}$  et  $W_{G2}$  deux paramètres d'excès dits paramètres de Margules. Les paramètres de Margules sont assez pratiques à manipuler car ils se comportent comme des fonctions d'états :

$$W_G = W_H - TW_S + (P - I) W_V \quad (1-63)$$

Pour une solution solide idéale, ces paramètres sont nuls. Le cas général d'une solution solide binaire asymétrique est illustré en Figure 5.





Dans une solution solide idéale, les compositions intermédiaires ont un  $\Delta G_{mélange}$  plus faible que la combinaison des pôles purs à cause du terme entropique, dès lors la phase stable à une composition homogène. Dans les micas dioctaédriques (Figure 5), ainsi que dans les solutions solides présentant une énergie positive, il existe une température en deçà de laquelle la courbe  $\Delta G_{mélange} = f(X)$  est en partie ou totalement convexe, soit que la combinaison des énergies libres de deux compositions est plus faible que l'énergie libre d'une phase homogène, provoquant ainsi le phénomène d'exsolution. L'exsolution est la séparation mécanique de deux phases à partir d'une seule. La Figure 5 s'interprète de la sorte: à 1200 K, les micas blancs dioctaédriques peuvent présenter toutes les compositions, mais aux températures plus faibles les termes intermédiaires sont de moins en moins stables. A 800K, un système composé de micas blancs à la composition égale à 60% de muscovite présentera deux phases stables, l'une vers 10% de muscovite et la seconde vers 95% de muscovite.

Estimer les paramètres d'excès est une tâche complexe. Ces paramètres ne sont pas indépendants, et l'équation 1-63 peut porter à confusion : il est très important de souligner que les paramètres de Margules sont avant tout des **paramètres correctifs décrivant l'énergie libre d'excès** avec un formalisme simple. Les très nombreuses études réalisées jusqu'à aujourd'hui indiquent clairement qu'il peut exister une dépendance de l'énergie libre d'excès à P et T. Si l'on considère 1-63, l'existence d'un WS non nul semblerait indiquer qu'à la température absolue, le nombre de micro-états accessibles au système le long d'une solution

solide ne suit pas la loi de Boltzmann, soit que certains micro-états ne sont pas accessibles ( $WS < 0$ ) soit que le système peut accéder à des micro-états qui n'existent pas ( $WS > 0$ ). Ce point de vue purement axé sur l'entropie configurationnelle n'a clairement aucun sens, et donc sans remettre en cause la dépendance de l'énergie libre d'excès à T ni le lien entre *clustering*, *avoidance* et entropie d'excès, nous comprendrons que dans  $WS$  non nul sont également intégrées les variations de nième ordre de capacités calorifiques avec T. De même, il peut exister une différence entre la mesure du volume des minéraux le long d'une solution solide et la valeur de  $WV$  qui incorporera les fluctuations de la compressibilité / expansion thermique  $\alpha$  avec P. En bref, il vaut mieux **dans une certaine mesure** séparer le *sens physique* des paramètres d'excès ("le volume d'une phase n'est pas la combinaison linéaire des volumes de ses composants") de leur *signification thermodynamique* ("l'énergie d'excès varie en fonction de la pression"). Le lecteur intéressé se rapportera au livre d'Alexandra Navrotsky (1994). Il est d'ailleurs mentionné avec raison par cet auteur que l'amplitude des paramètres d'excès est facilement surévaluée, et que la réalité physique de paramètres d'excès tels que  $|WH| > 100$  kJ/mol ou  $|WS| > 50$  kJ/mol a été perdue de vue. Citant Navrotsky (1994), on se rappellera que « *with enough parameters you can fit an elephant* ».

Il faut noter de plus que connaître l'énergie d'excès des composants dans la phase n'apporte aucune information sur la nature des phases stables en fonction des conditions P-T, mais sur la stabilité relative des composants dans la phase.

On généralise 1-62 pour une solution solide à plusieurs composants se mélangeant sur un site de la manière suivante:

$$G_{XS} = \sum_{i=1}^{nC-1} \sum_{j=i}^{nC} \sum_{k=j, k \neq i}^{nC} W_{ijk} \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k \quad (1-64)$$

Dans cette représentation, les paramètres de Margules comportent trois indices. Lorsque deux indices sont répétés (ex:  $WG_{122}$ ) on considère l'interaction entre les cations 1 et 2, lorsque les trois indices sont différents on parle d'interactions ternaires. Les interactions ternaires sont dépendantes des interactions binaires:

$$WG_{ijk} = (WG_{iik} + WG_{ikk} + WG_{jjk} + WG_{jkk} + WG_{ijj} + WG_{iij}) / 2 + C_{ijk} \quad (1-65)$$

Et en général le terme  $C_{ijk}$  est négligé. L'expansion de Maclaurin est le plus souvent tronquée après le quatrième terme, on ne considère donc pas d'interactions entre quatre cations. Dans le cas où le mélange a lieu sur plusieurs sites, on somme  $G_{xs}$  sur chaque site.

La formulation générale 1-64 a été proposée par Berman et Brown (1984) et Berman (1990) pour aboutir à l'expression suivante du potentiel chimique du composant  $m$ :

$$\mu_m = \mu_m^\circ + \alpha.R.T.\ln X_m + \sum_{i=1}^{nC-1} \sum_{j=i}^{nC} \sum_{k=j, k \neq i}^{nC} WG_{ijk} \left( \frac{Q_m \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k}{X_m} - 2X_i \cdot X_j \cdot X_k \right) \quad (1-66)$$

Dans cette expression plus facilement programmable qu'il n'y paraît,  $Q_m$  est égal au nombre d'indices  $i, j$  et  $k$  égaux à  $m$  dans chaque  $WG_{ijk}$  que l'on considère.

### 7.3. Modèle moléculaire, modèle ionique et solutions solides réciproques

Lorsque les minéraux présentent plusieurs sites cristallographiques, on peut envisager d'exprimer les paramètres de Margules de deux façons, selon que l'on réfléchit en terme de mélange de composants de la phase (en d'autres termes, de pôles purs) ou de cations constituants des composants. Prenons le cas de la solution solide muscovite-pyrophyllite. Le long de la solution solide, la substitution pyrophyllitique a lieu:  $K^+ + Al^{3+} = \square + Si^{4+}$ . On échange ainsi un atome de  $K^+$  interfoliaire et un  $Al^{3+}$  tétraédrique contre un atome de  $Si^{4+}$  tétraédrique lorsque l'on se dirige vers la pyrophyllite, laissant une lacune en position interfoliaire.

La philosophie d'un modèle moléculaire est de relier une énergie d'excès à la substitution d'un pôle par l'autre, et donc de la décrire à l'aide de deux paramètres de Margules  $WG_{Prl-Ms}$  et  $WG_{Ms-Prl}$  (un seul si la solution solide est symétrique). Dans ce cas, l'activité idéale des composants se calcule comme leur fraction molaire dans la phase.

On peut aussi bien exprimer une énergie d'excès par site, c'est à dire avec un modèle ionique. On a dans ce cas deux paramètres de Margules pour décrire les interactions tétraédriques, et deux autres pour les interactions interfoliaires. L'activité idéale du composant  $i$  doit alors elle aussi être calculée par site, telle que:

$$(a_{ideal})_i = \prod_s \prod_m \left( \frac{n_s}{r_m} X_m \right)^{r_m} \quad (1-67)$$

Où  $n_s$  est la multiplicité des sites  $s$ , et  $r_m$  et  $X_m$  sont respectivement le nombre et la fraction molaires des cations  $m$  sur  $s$ .

Le choix du modèle à utiliser ne se pose pas pour les minéraux ne possédant qu'un seul site. Lorsque ce choix doit être effectué, on sélectionnera un modèle selon la qualité des propriétés thermodynamiques dont l'on dispose avant tout. Le bon modèle sera celui qui reproduira au mieux le comportement observé. Il faut noter que pour estimer des paramètres d'excès, il semble plus simple d'utiliser un modèle ionique car on peut espérer que des substitutions semblables dans des minéraux différents aient au premier ordre les mêmes effets. Une autre propriété du modèle ionique est qu'il ne requiert pas le calcul de la proportion de chaque composant dans la phase, ce qui est difficile lorsqu'il existe des solutions solides réciproques ou bien que le nombre de pôles purs est très élevé.

Nous n'aborderons pas dans cette partie avant tout introductive la thermodynamique des solutions solides réciproques. Les solutions solides réciproques concernent les minéraux présentant des substitutions inter-sites, comme c'est le cas des chlorites, et donc l'apparition de réactions entre les composants de la phase (que l'on peut nommer "équilibre interne"). La répartition des cations par site joue alors un rôle prépondérant. Nous renvoyons le lecteur intéressé aux articles de Wood et Nichols (1978), Vidal et al. (2005) et Holland et Powell (2006).

## **8. Estimation des conditions P-T de cristallisation d'une paragenèse: minimisation d'énergie et multi-équilibres**

Nous avons vu qu'à P et T données, le système chimique tend naturellement vers un état d'équilibre dans lequel son énergie libre de Gibbs est minimale. Il en découle qu'à l'équilibre, toutes les réactions possibles entre les phases ont eu lieu et qu'elles sont terminées:  $\Delta Gr$  de chacune d'entre elles est nul. De ces deux constatations naquirent trois méthodes d'estimation des conditions P-T de cristallisation des paragenèses.

## 8.1. Géothermomètres et géobaromètres

La première de ces techniques est l'utilisation de géothermomètres ou géobaromètres. Elle repose sur l'identification d'une réaction chimique ayant une pente très forte ou très faible dans l'espace P-T. Si la pente est nulle à très faible on aura une bonne évaluation de la pression pour une gamme de température sur laquelle le géobaromètre est calibré, et réciproquement si la pente de la réaction est très forte on est en droit d'attendre une bonne estimation de la température quelle que soit la pression. Utiliser un géothermomètre ou un géobaromètre demande une relation linéaire entre  $\Delta Gr$  et P ou T. Cette relation est linéaire si (Parra, 2001):

- a. le changement de volume en fonction de la pression est assez faible pour supporter

$$\text{l'approximation } \int_1^P \Delta V . dP \approx (P - 1) . dV$$

- b. les termes  $\Delta Cp$  et  $\Delta Cp/T$  sont constants ou négligeables, au moins sur l'intervalle de température considéré
- c. l'activité non idéale des solutions solides des minéraux impliqués dans la réaction ne varie pas en fonction de P et T (i.e.,  $W_S = W_V = 0$ )

La réaction albite = jadéite + quartz est un géobaromètre célèbre, l'échange K-Na dans les phengites fait quant à lui office de géothermomètre courant.

## 8.2. Minimisation d'énergie

La seconde de ces méthodes est basée sur le principe de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système. On cherche alors à calculer l'assemblage de phases le plus stable, celui qui minimise la somme des potentiels chimiques des constituants, en fonction de P,T et de la composition du système. Si l'observation en lame mince nous permet de considérer que tous les minéraux de la roche sont à l'équilibre, on utilisera la composition de la roche totale, et à l'inverse si l'équilibre n'est pas atteint dans toute la roche, ce que la présence de textures coronitiques suggère par exemple, alors on travaillera uniquement sur les phases que l'on suppose à l'équilibre. Le gros avantage de cette approche est qu'elle ne fait pas d'hypothèses sur la paragenèse d'une roche à P-T données et permet donc de s'assurer très rapidement de

l'équilibre ou de l'absence d'équilibre du système minéralogique étudié. Le logiciel THERIAK-DOMINO développé par De Capitani et Brown (1987) et De Capitani (1994), fréquemment mis à jour, fait référence dans la communauté géologique. Il existe toutefois deux revers majeurs à son utilisation. Le premier inconvénient est d'ordre calculatoire: il est nécessaire de connaître toutes les propriétés thermodynamiques des composants nécessaires pour exprimer la variabilité compositionnelle des phases observées. Cela est d'autant plus contraignant si l'on veut prédire l'évolution d'un système minéralogique complexe à des conditions P-T très différentes de celles de sa cristallisation où des changements de phase sont susceptibles d'avoir lieu. Une seconde limite à cette méthode réside dans la composition du système étudié. Dans de très nombreux cas géologiques, on observe des variations à plusieurs échelles de compositions des minéraux au sein d'une même roche: zonations dans les grenats ou persistance de plusieurs générations de chlorites sont monnaie courante. Il est alors compliqué de considérer les équilibres thermodynamiques locaux.

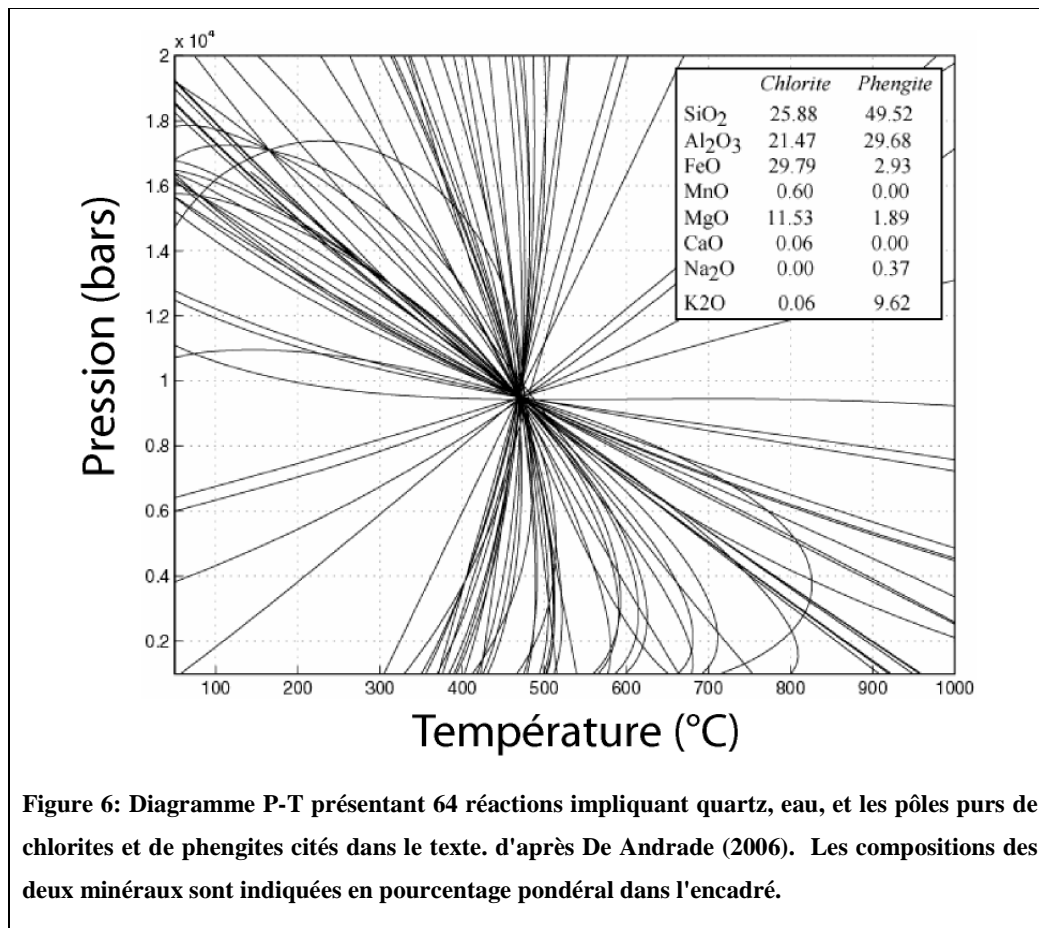
La troisième méthode d'estimation des conditions P-T de cristallisation d'une paragenèse repose sur la seconde propriété de l'équilibre ( $\sum \Delta Gr = 0$ ). Nous avons vu qu'appliquer la règle des phases (1-1) permet de connaître les champs, lignes ou points dans l'espace P-T de stabilité des paragenèses. C'est donc l'utilisateur qui propose les phases stables entre elles, parce qu'il les observe en lame mince ou parce qu'il émet l'hypothèse de leur stabilité. Plusieurs logiciels permettent de traiter les calculs thermodynamiques et de produire des diagrammes de phases de la sorte. TWQ (Berman, 1988) et THERMOCALC (Holland et Powell, 1998) en sont les deux exemples les plus célèbres, utilisant chacun une base de données inter-cohérentes différente. Ils commencent par identifier les réactions possibles entre les composants, puis les calculent dans l'espace P-T. De manière générale, les domaines P-T de cristallisation de la paragenèse sont estimés en superposant les domaines divariants des composants. Plus ceux-ci seront restreints et plus l'interprétation géodynamique est simplifiée.

Ces logiciels demandent eux aussi de connaître les propriétés thermodynamiques des composants et des solutions solides, mais peuvent fonctionner sans tous les pôles nécessaires à exprimer la variabilité compositionnelle de chaque phase. S'il se trouve qu'aucun champ P-T n'est possible, alors l'hypothèse d'équilibre doit être rejetée. Posséder une gamme de pôles purs la plus large possible permet d'augmenter la justesse des calculs.

## 9. La technique des multi-équilibres

### 9.1. Introduction

La technique des multi-équilibres développée par Berman (1991) et Lieberman et Petrakakis (1991) est légèrement différente de l'établissement d'un diagramme de phases. Elle se base sur le fait que pour toute paragenèse, les équilibres chimiques doivent se recouper en un point dans l'espace P-T indiquant les conditions d'équilibre. Selon cette méthode, on peut vérifier l'hypothèse d'équilibre dès lors que l'on peut écrire plus de deux réactions indépendantes.



La Figure 6 présente un couple de chlorite et phengite à l'équilibre avec les composants quartz et eau dans le système K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Tous les minéraux existants dans ce système ne sont bien sûr pas étudiés, ici les composants sont, en plus du quartz et de l'eau, les pôles purs de chlorite (clinochlore, Mg-amésite, Fe-amésite, sudoite,

daphnite) et de phengite (Al-céladonite, Fe-céladonite, muscovite, pyrophyllite). Les propriétés thermodynamiques nécessaires pour produire cette figure (décrites dans Vidal et al., 2006) permettent de calculer l'activité de chacun des pôles purs dans les deux phases présentant des solutions solides. L'activité des autres phases (quartz et eau) est supposée égale à l'unité. L'équilibre thermodynamique de ce système est atteint à 475°C et 9.5 kbars.

L'inconvénient majeur de cette technique est de ne pas tenir compte de la proportion des composants dans la roche totale. Si une phase se trouve très minoritaire dans le système, elle pourra devenir limitante dans les réactions lorsqu'elle sera entièrement consommée ou pour des raisons cinétiques, provoquant la cristallisation d'une autre phase thermodynamiquement moins stable. Ceci n'est pris en compte que par minimisation d'énergie du système entier.

La technique des multi-équilibres a été utilisée de façon intensive dans ce travail et lors des études ayant permis la mise au point du traitement thermodynamique des images microsondes (Thèse de V. De Andrade, 2006) et de la thermobarométrie des équilibres chlorites-phengites (Thèse de T. Parra, 2001). Il semble donc judicieux de s'y attarder.

C'est la base de données du logiciel TWQ qui a été utilisée lors de ces travaux. Utiliser une base de données dans laquelle les propriétés thermodynamiques sont inter-cohérentes est vital pour la justesse du résultat. On entend par inter-cohérence le fait que les propriétés thermodynamiques ont été extraites selon la même méthode d'optimisation et qu'elles sont compatibles entre elles. Les données obtenues par calorimétrie et celles relatives aux équilibres de phases sont combinées pour générer une base de données dans tous les cas. Mais toutes ces propriétés ne sont pas indépendantes, et on peut pour simplifier énoncer que si l'on en modifie une, toutes les autres changeront! Les différentes bases de données thermodynamiques proposent toutefois des propriétés peu différentes les unes des autres, mais l'on ne peut pas exporter facilement les valeurs de l'une dans les autres.

## **9.2. Critère d'équilibre et incertitudes**

Le fait que les courbes se croisent en un point signifie qu'en ce point, chaque équilibre chimique a un  $\Delta Gr$  nul, autrement dit:

$$\sum_i |\Delta Gri| = 0 \quad (1-68)$$



Qu'en est-il si les courbes sont très proches les unes des autres? En d'autres termes, y'a t'il une dispersion en deçà de laquelle on peut considérer que l'équilibre est atteint? Pour répondre à cela, nous devons considérer les sources d'incertitudes du calcul thermodynamique. La première d'entre elles est l'incertitude sur les propriétés thermodynamiques. L'énorme avantage de la base de données proposée par Holland et Powell (1988) est de posséder l'incertitude sur les propriétés thermodynamiques standard, données de première importance avec les paramètres de Margules dont l'incertitude est quasi-inestimable. Avec la base de données de Berman (1988), nous sommes contraints de considérer les propriétés thermodynamiques parfaites ou d'avoir une tolérance arbitraire sur le critère d'équilibre.

La seconde source d'incertitude provient de l'erreur analytique. En grande majorité, les compositions des minéraux sont mesurées à la microsonde électronique. La précision sur une mesure effectuée dans des conditions optimales est en général sensiblement égale ou inférieure à 1% de la valeur mesurée. Pour connaître la sensibilité de l'équilibre à l'incertitude de la mesure, on utilisera une méthode de Monte Carlo (Lieberman et Petrakakis, 1991 ; Vidal et Parra, 2000 ; Rimmelé et al., 2004 ; De Andrade ; 2006) dont le principe est de faire varier aléatoirement les compositions des phases mesurées dans la limite de leurs incertitudes respectives et d'en étudier les conséquences sur l'équilibre, en terme de positionnement dans l'espace P-T comme d'énergies libres résiduelles. De cette manière, De Andrade (2006) a estimé la précision d'une estimation P-T à l'aide d'un couple chlorite-phengite à l'équilibre de l'ordre de  $\pm 55^{\circ}\text{C}$  et  $\pm 2.4$  kbars. Selon cette étude, il est possible de considérer à l'équilibre tout couple chlorite-phengite dont la somme des énergies libres de 22 équilibres chimiques distincts (bien particuliers et non indépendants) est inférieure à 150 J environ.

Cette étape plutôt fastidieuse doit être reconduite pour chaque système de réactions minéralogiques différent ainsi que pour chaque système compositionnel différent (la sensibilité des équilibres chimiques à la composition varie si la phase est très proche ou très éloignée des composants).

## **Chapitre II : Cartographie élémentaire à la microsonde électronique**

Les microsondes électroniques représentent un outil de choix pour le pétrographe. Elles permettent d'extraire l'information chimique des minéraux à une échelle tout à fait adaptée à l'étude du métamorphisme et aux interprétations pétrologiques qui en découlent.

Toutefois, le potentiel d'informations que peut apporter un microsonde électronique est souvent sous-estimé et ces informations sous-utilisées. Les travaux de thèse de V. De Andrade (2006) ont révélé la possibilité d'utiliser les images chimiques obtenues à la microsonde à des fins thermobarométriques. Une étude de la diffusion du fer dans les olivines (Marcaillou et al., 2008) a également pu être menée par cartographie chimique. Dans cette partie, nous allons présenter brièvement le fonctionnement d'un tel appareil, puis nous pencherons sur les techniques de traitement des images microsondes.

### **1. Principe de fonctionnement d'une microsonde électronique**

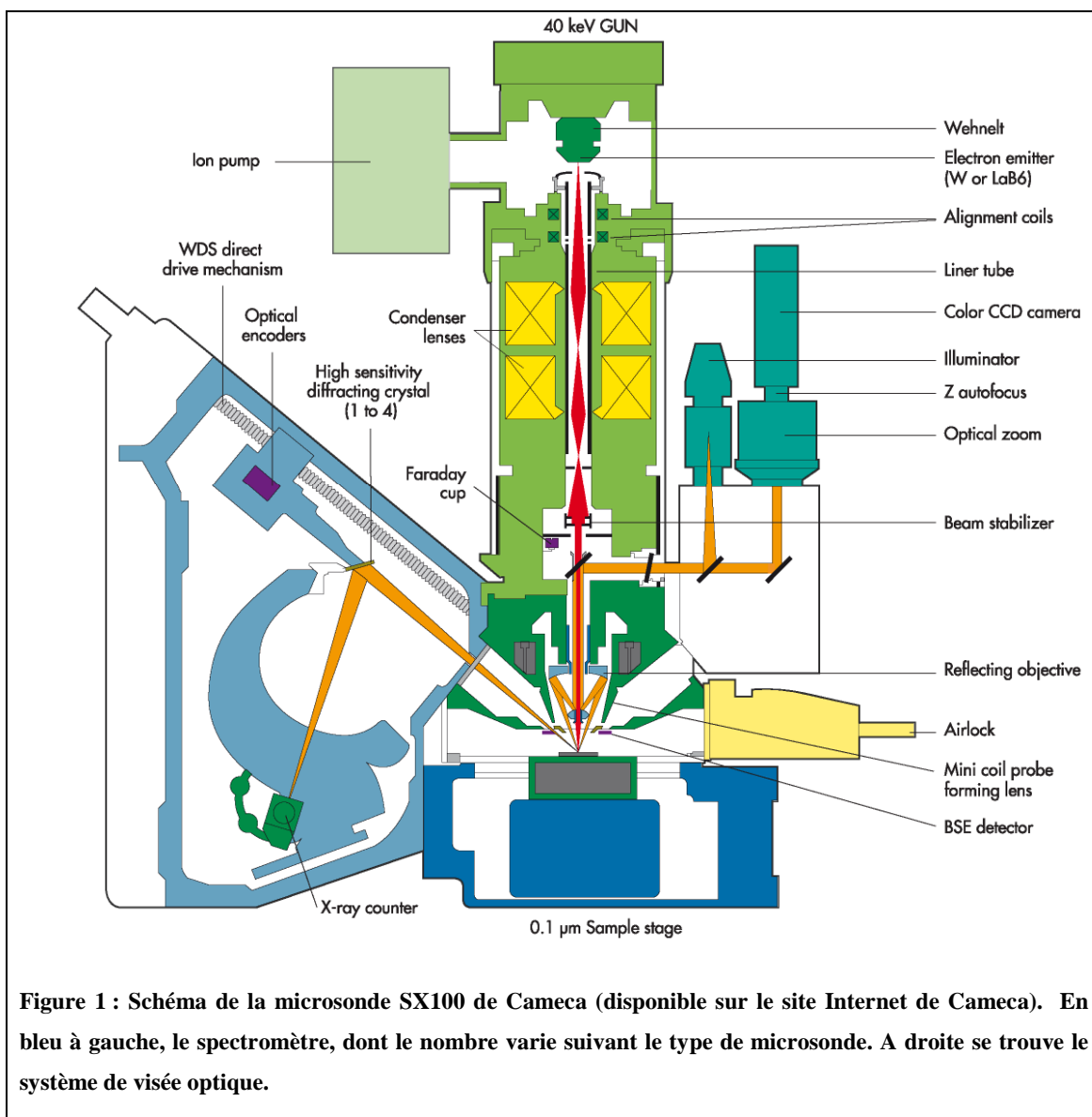
Une microsonde électronique permet de connaître la composition élémentaire de petites surfaces polies et métallisées. Elle s'applique bien à l'analyse de lames minces polies non couvertes d'une lame de verre. Les ouvrages de Heinrich et Newbury (1991) et de Reed (1996) font référence sur le sujet, où principe de fonctionnement et corrections sont abordés en détail, ce que le présent ouvrage ne fera qu'effleurer.

Lors de l'analyse, la microsonde électronique bombarde l'échantillon d'un faisceau d'électrons focalisé. Les atomes atteints par le faisceau voient leurs électrons périphériques s'exciter et atteindre des orbitales plus éloignées du noyau. Les électrons excités vont rapidement regagner des couches plus basses et ce faisant émettre des rayons X. Ces derniers vont être mesurés et comptés par des détecteurs qui leur sont sensibles: ce sont les spectromètres. L'analyse spectrographique des rayons X émis par la zone analysée et captés par les spectromètres permet d'identifier les éléments présents.

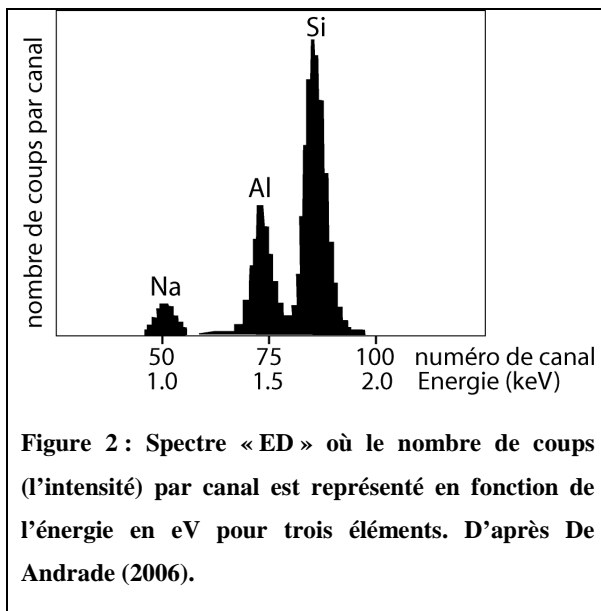
La seconde étape est la quantification de la concentration de ces éléments, fonction de l'intensité des pics des spectres X et des interactions électroniques ayant lieu dans la machine et dans l'échantillon. On appelle ces interactions « effets de matrice ». Il existe plusieurs types

de corrections des effets de matrice: PAP, ZAF et ses modèles dérivés, Bence & Albee, etc. Dans ces corrections, paramètres internes de la sonde (intensité du courant primaire, angle solide de réception du signal, rendement des capteurs) et paramètres externes à la sonde (efficacité de la conversion du courant primaire en radiation secondaire, atténuation de l'émission secondaire car une partie ne converge pas vers le capteur, etc.) sont pris en compte. Les analyses quantitatives sont dérivées de la longueur d'onde et de l'énergie des émissions secondaires.

L'anatomie générale d'une microsonde est présentée en Figure 1.



Deux types de spectromètres équipent les microsondes électroniques. Le premier est le spectromètre dit à « énergie dispersive » ou EDS («Energy Dispersive Spectrometer»). Il est constitué d'une diode faite de silicium qui produit des impulsions électriques proportionnelles à l'énergie des rayons X émis par l'échantillon. Ces impulsions sont classées en canaux de façon à obtenir un spectre énergétique, tel que présenté en Figure 2. Les spectromètres EDS sont réservés à l'analyse *qualitative* : la quantification de ce type de spectre est compliquée par la présence de divers artefacts.



Le second type de spectromètre est utilisé pour l'analyse *quantitative* : ce sont les spectromètres WDS (pour « Wavelength Dispersive Spectrometer»). Dans ces spectromètres, un cristal est dédié à l'analyse d'un élément à la fois. Ce cristal à une géométrie courbe. Les rayons X émis par l'échantillon viennent diffracter sur le cristal suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2-1)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des X incidents,  $d$  la distance interréticulaire propre au cristal et  $\theta$  l'angle de Bragg (égal à la moitié de l'angle entre le faisceau d'X incidents et la direction du détecteur). Le cristal devra donc être positionné différemment pour chaque élément qu'il mesurera pour maximiser le flux de rayons X collectés par le détecteur. On notera que plus la valeur du terme «  $2d$  » sera élevée et mieux les éléments à faible masse atomique pourront être mesurés. Quatre ou cinq spectromètres WDS sont installés sur chaque microsonde de façon à pouvoir mesurer plusieurs éléments à la fois. Un temps de comptage de l'ordre de la

minute est à respecter pour obtenir une mesure correcte. La supériorité des spectromètres WDS sur les spectromètres EDS a été prouvée (Goldstein et al., 1992), particulièrement en ce qui concerne l'imagerie (De Andrade, 2006).

Tous les éléments chimiques ne sont pas mesurés avec la même précision, le flux de rayons X émis par les atomes puis correctement diffractés dépendant fortement de leur masse atomique. Les éléments les plus légers seront donc ou pas ou mal mesurés : pour simplifier, on situera la limite usuelle de mesure à l'élément Na (qui compte 11 protons). Les microsondes actuellement utilisables permettent d'atteindre une précision et une justesse inférieure à 1% (5% relatifs lorsque les concentrations sont très faibles) pour les éléments plus lourds, avec une limite de détection dépendant elle aussi des éléments, mais généralement de l'ordre de 50 ppm. La résolution spatiale de l'analyse dépend de la stabilité du faisceau et de sa focalisation, elle est au mieux de l'ordre du micron. La qualité de l'asservissement des moteurs qui déplacent l'échantillon peut aussi avoir son importance, notamment dans le cas d'acquisition d'images élémentaires.

Dès maintenant, nous pouvons dire qu'il est clair que les échantillons géologiques présentent des caractéristiques compliquant leur analyse : hétérogénéités inférieures à la taille du faisceau, défauts de tenue lors du polissage ou effets de la troisième dimension. Ce dernier point est à éclaircir : le faisceau d'électrons pénètre dans l'échantillon et crée une « poire d'excitation » pendant l'analyse. Le volume de matière affectée est de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}^3$  dans le meilleur des cas (De Andrade 2006). Une partie de l'échantillon située sous la surface de la lame mince est donc analysée, et ainsi une hétérogénéité ou variation de composition selon la profondeur peut apparaître.

## **2. Cartes élémentaires, précision et conditions optimales d'analyses**

Le déplacement de l'échantillon sous le faisceau peut être programmé de façon à ce que la microsonde électronique analyse automatiquement différentes parties de la lame mince. Il est possible d'obtenir des profils de composition comme des images (déplacement en deux dimensions). La tomographie chimique n'est pas réalisable avec une microsonde électronique. Une image (ou un profil) chimique consiste en la représentation de l'information chimique sur

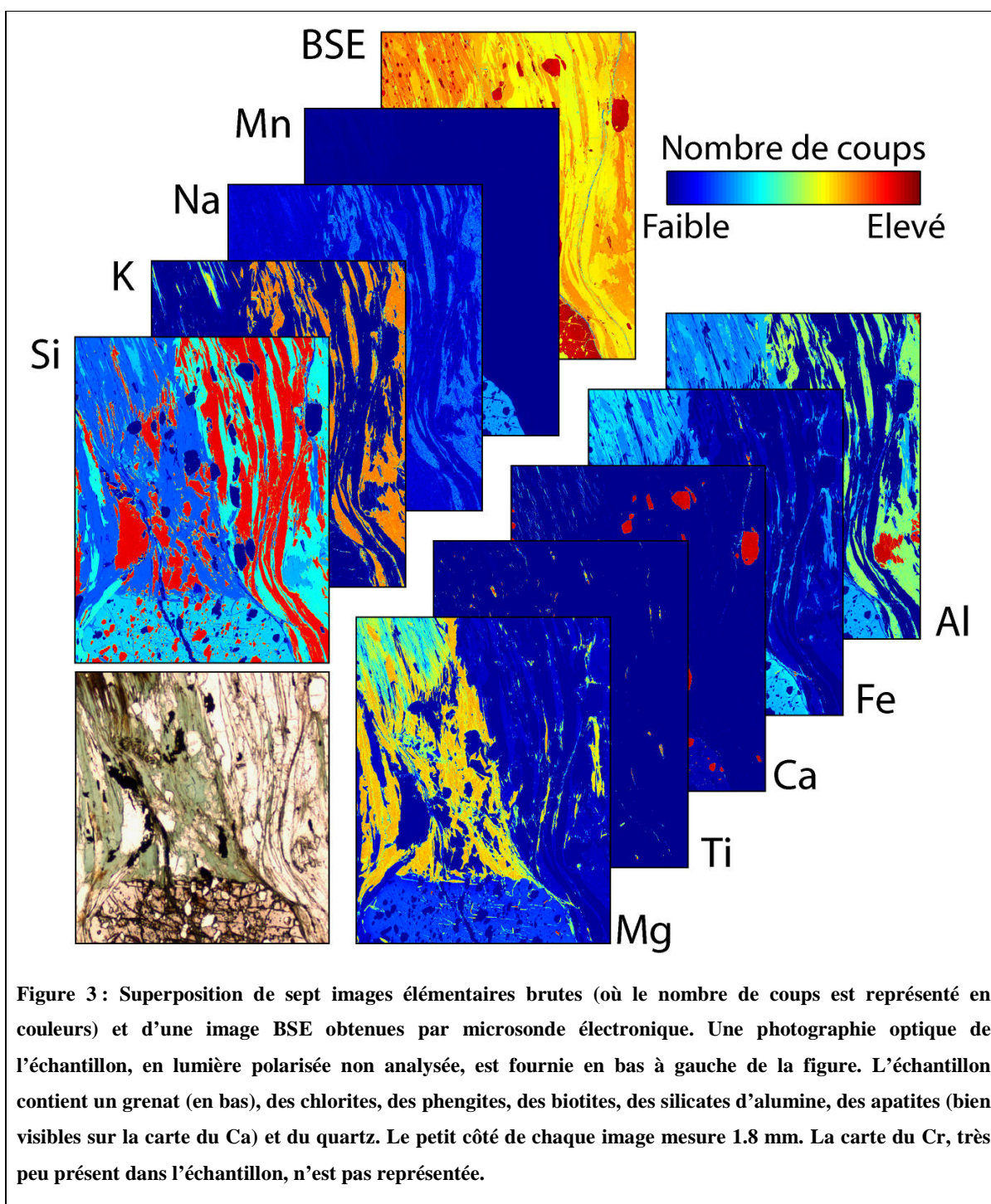
une grille régulièrement espacée. Chaque point élémentaire de l'image est nommé chemixel, ce qui se comprend comme « pixel portant une information chimique ».

Pour acquérir et représenter une image correcte (ou un profil), voici rapidement énumérés les éléments à prendre en considération:

1. la taille du faisceau : la surface efficace avec laquelle le faisceau frappe l'échantillon définit habituellement la résolution spatiale de l'image, soit la taille du pixel. Si le déplacement entre chaque point d'analyse est supérieur à la taille du faisceau, la surface correspondant à la différence ne sera pas analysée. Inversement, on peut chercher à obtenir un recouvrement des chemixels en fixant le déplacement entre chaque point d'analyse à une valeur inférieure à la surface du faisceau pour augmenter artificiellement la résolution spatiale : c'est la technique de l'« overlapping ». Agir de la sorte implique de déconvoluer le signal par la suite pour ramener l'image à sa dimension réelle. On doit souligner qu'il n'est pas systématiquement souhaitable d'utiliser une taille de faisceau minimale.
2. l'asservissement des moteurs : obtenir une image demande traditionnellement plusieurs millions de déplacements du porte-échantillon. Il est nécessaire que l'échantillon soit correctement référencé et repositionné après chaque déplacement, cela est indépendant de la volonté de l'utilisateur.
3. les conditions d'utilisation : s'étant longuement penché sur la question, De Andrade (2006) estime qu'acquérir une cartographie chimique dans de bonnes conditions se fait avec une machine réglée sur un courant de 15 keV et un ampérage de 100 nA, pour un temps de comptage de 300 ms par point.
4. le nombre de points : le temps d'utilisation de la microsonde étant limité et précieux, il est nécessaire de trouver le bon compromis entre nombre de points, temps de comptage par point et temps d'analyse. On se rappellera d'éviter de compter moins de 300ms par point, et que plusieurs passages sont nécessaires si le nombre d'éléments est supérieur à celui des spectromètres WDS.

Il est donc possible d'obtenir avec une microsonde électronique des images élémentaires, cartographies chimiques, dans lesquelles les différentes phases s'expriment par des variations de composition, parfois visibles sur certaines cartes élémentaires et non sur d'autres. L'utilisateur prendra soin de récupérer les fichiers bruts de la microsonde, qui relient le nombre de coups reçus par détecteur à la position de chaque point.

Une telle cartographie est représentée en Figure 3. Cette cartographie élémentaire a été réalisée à l'université de Lausanne avec une microsonde JEOL 8200. L'échantillon étudié a été fourni par Frances Cooper. Il provient d'une mylonite originaire du complexe métamorphique du nord de la « Snake Range », au Nevada. Cet échantillon sera étudié en détail par la suite, mais une interprétation pétrologique et géodynamique n'est pas l'objet de l'étude présente. Le lecteur intéressé se référera aux articles suivants concernant la *Northern Snake Range*: Miller et al. (1983), Lee (1995), Miller et al. (1999), et Cooper et al. (2009, in review).



Il apparaît en Figure 3 que la répartition spatiale des intensités mesurées par élément est fonction de la nature des minéraux présents. La phase très riche en Si est le quartz, celle très riche en Ca l'apatite, et le K se trouve concentré dans les phengites. Nous allons par la suite pousser plus loin ces constatations pour :

- faire une carte des phases en attribuant le nom d'une phase à chaque chemixel



- b. quantifier sur cette carte les phases d'intérêt, c'est à dire transformer le nombre de coups mesurés en pourcentage pondéral d'oxydes.

### 3. Quantification des images élémentaires

#### 3.1. Création des masques de phases

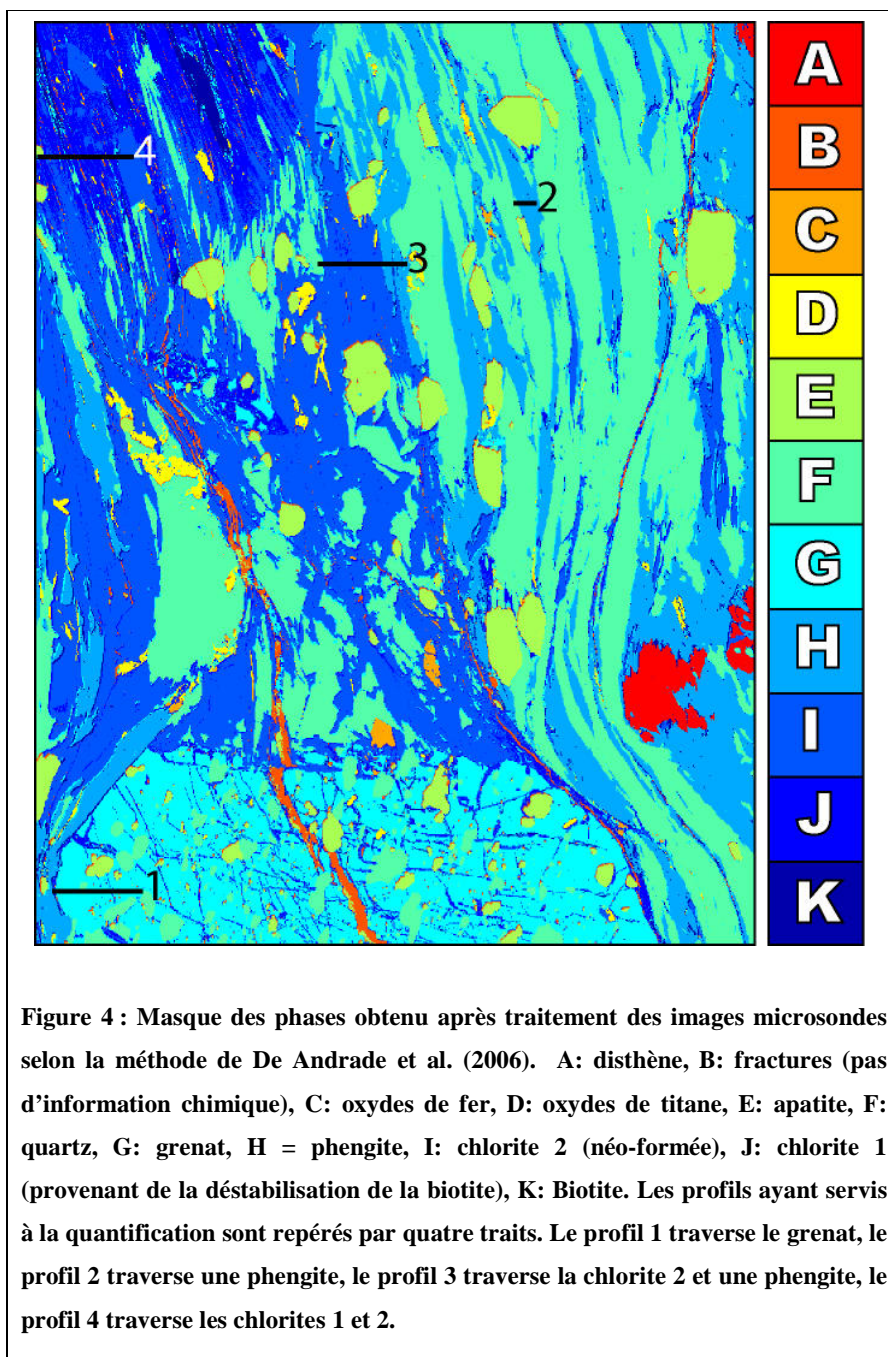
De Andrade et al. (2006) ont développé un algorithme permettant la quantification des images microsondes. Afin de quantifier au mieux les données obtenues sur chaque chemixel, il est nécessaire d'identifier à quelles phases appartiennent ces chemixels pour appliquer les corrections *ad hoc*. Ces corrections seront présentées ultérieurement. La technique décrite et utilisée ici permet de traiter n'importe quelle cartographie à partir d'un nombre très réduit de critères géochimiques. Aucun critère pétrologique n'est nécessaire.

La Figure 4 présente le masque des phases obtenu sur l'échantillon de mylonite après application de l'algorithme de De Andrade et al. (2006). Pour créer ce masque, nous avons respecté leur procédure, qui se résume ainsi :

1. Identification du nombre de phases différentes : celle-ci est faite sur des critères géochimiques uniquement. Dans le cas de la présence de polymorphes, ceux-ci seront incorporés dans la même phase. Dans notre échantillon, nous avons identifié du disthène, des oxydes riches en fer, des oxydes riches en titane, des apatites, du quartz, du grenat, des phengites, des chlorites et des biotites à partir de la lame mince et des images RX brutes. Les chlorites présentant une grande variabilité chimique, quelques tests préliminaires ont révélé nécessaire l'emploi de deux phases pour optimiser leur quantification : la première d'entre elles représente les chlorites néo-formées dans l'ombre de pression du grenat et la seconde les chlorites issues de la déstabilisation de la biotite. Une dernière phase a été rajoutée pour représenter les fractures dues aux défauts de polissage de la lame mince et caractérisées par l'absence de signal. Le masque comptera ainsi 11 phases.
2. Identification des phases : nous fournissons un exemple de chaque phase au logiciel comme « initial guess ». Cela est fait simplement en cliquant sur l'une des cartographies autant de fois qu'il y a de fois de phases, puis en extrayant l'information chimique des positions sélectionnées.

3. Groupement des pixels des images : c'est l'étape critique. La fonction *kmeans* implémentée dans la *Statistics Toolbox* de MATLAB fait cela pour nous en groupant les chemixels par distance chimique autour des points de référence que nous lui avons fourni dans l'étape précédente.
4. Création du masque de phases : par application du numéro du groupe (variant de 1 à 11 dans notre cas) à chaque chemixel défini par sa position spatiale.

Il est remarquable que cet algorithme se base uniquement sur un traitement statistique de l'information. De la sorte, on pourra incorporer l'image BSE correspondante ou toute autre information référencée de même manière (i.e., sur la même grille) si l'on souhaite augmenter la sensibilité de l'algorithme lorsque le nombre de phases est élevé. Inversement, il est possible d'ôter certaines images pour altérer l'information si l'on souhaite ignorer certaines variations par exemple.



### 3.2. Application de l'équation de Castaing adaptée

Il existe plusieurs méthodes de quantification des analyses obtenues à la microsonde. Ces méthodes prennent en compte l'« effet de matrice » et sont implémentées dans les logiciels fournis avec les microsondes. Il n'est toutefois pas souhaitable de les adapter directement car elles sont valables pour des conditions d'analyse optimales en mode d'utilisation ponctuel, or

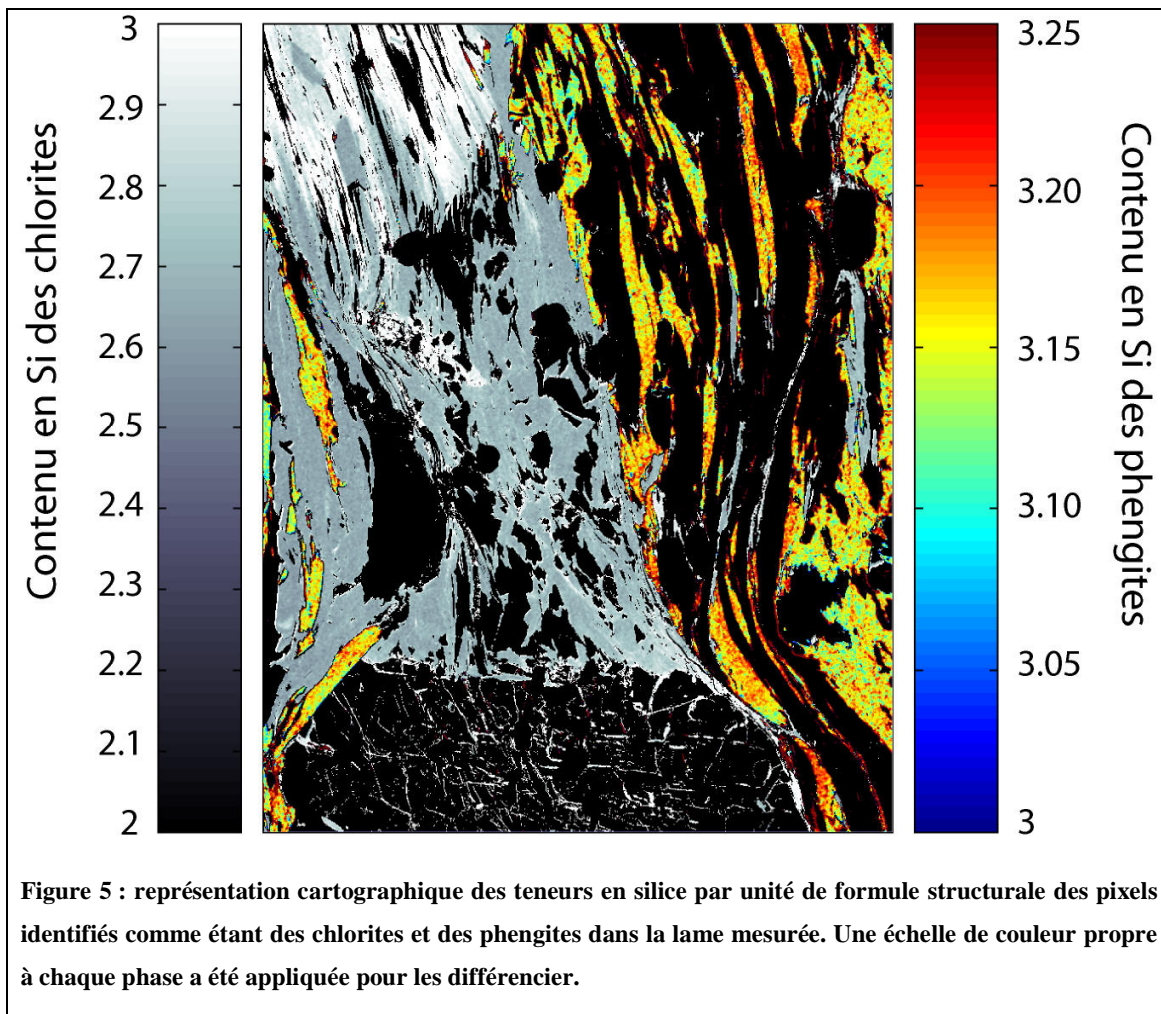
lors d'une cartographie les conditions d'analyse sont fort différentes du mode ponctuel. Nous avons donc utilisé la procédure de De Andrade et al. (2006) dite de l'équation de Castaing adaptée, très souple, facile à implémenter et adaptée à tous types de conditions d'analyses.

Castaing (1951) a montré que l'intensité des rayons X émis par un élément illuminé par un faisceau électronique est proportionnelle à la concentration de cet élément. Il est alors suffisant de connaître la concentration élémentaire d'un standard pour calculer sa concentration dans l'échantillon :

$$C_{éch}^{elt} = C_{std}^{elt} \left( \frac{I_{éch}^{elt}}{I_{std}^{elt}} \right) \quad (2-2)$$

Où  $C_{éch}^{elt}$  est la concentration élémentaire dans l'échantillon,  $C_{std}^{elt}$  la concentration élémentaire dans le standard,  $I_{std}^{elt}$  l'intensité de la mesure de l'élément dans le standard et  $I_{éch}^{elt}$  l'intensité de la mesure de l'élément dans l'échantillon. Cette équation est connue comme l'approximation de Castaing. On ne peut pas l'appliquer directement à l'image microsonde car les effets de matrice s'opposent à son application : la relation entre intensité enregistrée et concentration n'est pas si simple. Pointant du doigt le fait que les effets de matrice sont comparables au sein d'une même phase, De Andrade et al. (2006) ont proposé de mesurer plusieurs fois en mode ponctuel (et donc quantifié) chaque phase que l'on voudra quantifier et de se servir de ces analyses comme de standards pour appliquer l'approximation de Castaing. Le positionnement des analyses standard sur l'image RX est alors crucial, et l'asservissement des moteurs de même que la qualité du référencement peuvent altérer la précision. Nous avons choisi d'analyser les phases d'intérêt le long de profils pour faciliter cette étape de repérage, comme indiqué en Figure 4. L'approximation de Castaing a ensuite été effectuée élément par élément et phase par phase, toujours en suivant la procédure de De Andrade (2006). Nous n'avons pas quantifié les phases telles que le quartz ou le disthène qui n'en présentent ni l'intérêt ni la nécessité.

### 3.3. Premières applications pétrologiques



Il est désormais possible de calculer une formule structurale par phase quantifiée. Nous avons réalisé cela pour les chlorites (des deux générations) et pour les phengites. La carte de leur teneur en silice, exprimée par unité de formule structurale et après quantification, est présentée en Figure 5. Il apparaît rapidement sur cette carte que :

1. l'identification des phases semble globalement correcte, il est toutefois possible de s'interroger sur la nature des inclusions dans le grenat, de fort petites tailles. Ce ne sont pas toutes réellement des chlorites, mais des phases dont les minéraux les moins différents sont les chlorites. Nous nous garderons donc d'utiliser les pixels les plus isolés de ce genre lors des calculs thermobarométriques.

2. la teneur en silice très élevée des chlorites issues de la déstabilisation des biotites peut comporter une part de contamination des biotites.
3. la composition des chlorites néoformée semble plutôt homogène.
4. les phengites ont des compositions elles aussi plutôt homogènes, proches de la muscovite, mais on aperçoit tout de même des variations entre les phengites et au sein de certaines phengites.

De nombreuses représentations sont maintenant possibles, selon ce que l'on souhaite mettre en lumière (variabilité chimique, texturale, pourcentage de pôles purs). Il est également possible d'effectuer sur ces cartographies tout calcul basé sur la formule structurale. Nous avons de la sorte appliqué le thermomètre empirique de Cathelineau (1988) au masque des chlorites. Ce calcul est très rapidement réalisable de la manière suivante :

$$T(^{\circ}C) = - 61.9229 + 321.9772 * Al^{IV} \quad (2-3)$$

Où  $Al^{IV}$  est le nombre d'atomes d'aluminium en position tétraédrique par unité de formule structurale (normalisée à  $O_{12}(OH)_6$ ). Ce calcul a été appliqué uniquement aux chlorites dont la composition pouvait être estimée à l'aide d'une combinaison des pôles purs usuels de chlorite. Nous avons utilisé les pôles purs décrits dans Vidal et al. (2001). Cette étape de filtrage des analyses a pour effet d'ôter nombre de chemixels de mauvaise qualité. 83% des analyses sont conservées, ce qui peut sembler assez faible, mais qui s'explique par deux phénomènes. Tout d'abord, un grand nombre d'analyses effectuées en joint de grains et sur de toutes petites inclusions (comme dans le grenat) ont pu être affectées au masque des chlorites qui ont une composition plutôt moyenne (elles contiennent en proportions variables tous les éléments non alcalins). Ensuite il faut remarquer que beaucoup d'analyses de chlorites rejetées appartiennent à la génération de chlorites issues de la déstabilisation de la biotite. Ces analyses sont en partie polluées par la biotite (ce qui s'atteste facilement par la présence de K et par un taux de silice très élevé). La carte des températures résultante est fournie en Figure 6. On y voit que :

1. les températures s'échelonnent entre 260°C (température minimale selon 2-3) et 400°C, avec une température majoritairement autour de 365°C.
2. les chlorites issues de la déstabilisation de la biotite apparaissent plus froides que les chlorites néo-formées.

3. les chlorites en inclusion dans le grenat sont plutôt froides, reflétant potentiellement leur origine prograde.
4. il existe un lien entre microstructure, texture et température estimée. Une bande de cisaillement partant de la droite du grenat pour aller au nord-ouest de l'image est facilement visible et soulignée par des températures plus froides.

Même si la fiabilité d'un thermomètre empirique tel que celui de Cathelineau (1988) est limitée, il n'en reste pas moins que l'apport de l'imagerie chimique à la compréhension du métamorphisme est indéniable. La procédure de quantifications des images microsondes à l'aide de l'équation de Castaing adaptée est facile à exécuter lorsque les échantillons sont correctement mesurés.



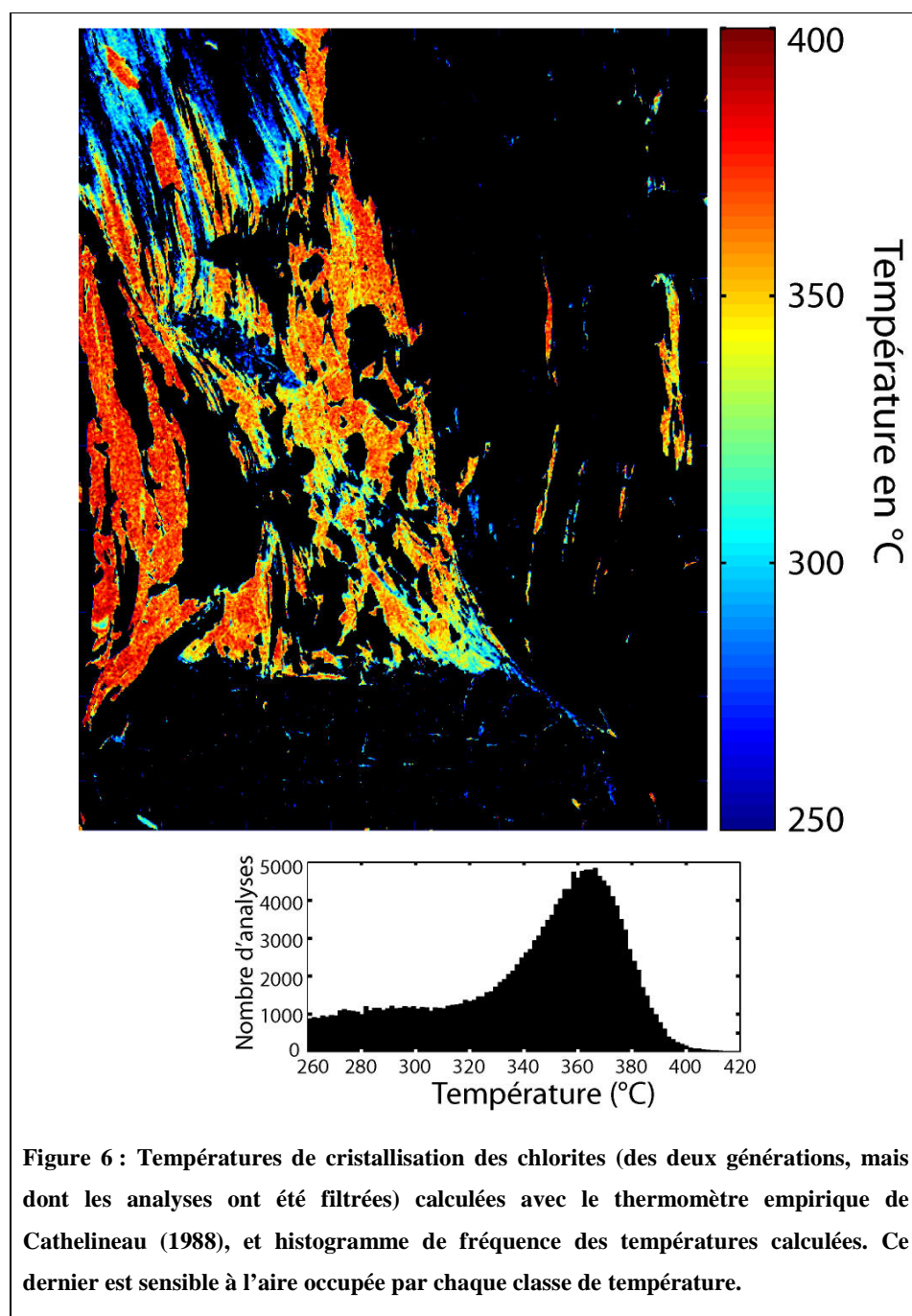


Figure 6 : Températures de cristallisation des chlorites (des deux générations, mais dont les analyses ont été filtrées) calculées avec le thermomètre empirique de Cathelineau (1988), et histogramme de fréquence des températures calculées. Ce dernier est sensible à l'aire occupée par chaque classe de température.

#### 4. Application de la technique des multi-équilibres aux images RX

La technique des multi-équilibres, présentée précédemment, permet de connaître les conditions P-T d'équilibre des paragenèses. Elle a été appliquée sur les équilibres chlorites-



phengites à partir des cartographies élémentaires par De Andrade (2006). Nous disposons dans chaque carte d'un nombre très important d'analyses. Si dans la cartographie précédente, nous désirions tester chaque couple chlorite-phengite possible, il nous faudrait tester plusieurs millions de couples. Dépendant du système minéralogique, des réactions étudiées et du calcul effectué (optimisation pour estimer le taux de fer trivalent par exemple) le temps nécessaire pour mener cette tâche à bien peut être rédhibitoire (quelques centaines d'années de calcul peîneraient à suffire dans notre cas).

De Andrade et al. (2006) ont trouvé une parade en réalisant des groupes au sein des minéraux qu'ils étudiaient. Ces groupes peuvent être estimés en fonction de distances chimiques (de la même façon que les masques de phases ont été obtenus) et ensuite replacés sur la carte. Il peut paraître étonnant et contraire à nos desseins antérieurs d'altérer ainsi l'information, mais cela n'enlève rien à la supériorité de l'imagerie quantitative sur la simple mesure ponctuelle (où les variations chimiques peuvent passer inaperçues et où le calcul de distances d'équilibres comme de compositions moyennes est hasardeux).

Nous avons développé au cours de cette thèse un modèle thermodynamique permettant de prendre en compte les relations entre micas, argiles et hydratation de la couche interfoliaire de ces minéraux. Nous avons appliqué ce modèle à l'image RX précédemment quantifiée. Les résultats obtenus sont décrits plus loin ; ils consistent notamment en une carte de température de cristallisation des phengites dont on a estimé les pressions. Les températures calculées sont par définition compatibles avec celles obtenues par la méthode chlorite-phengite. Le prochain chapitre mettra donc l'accent sur l'application des méthodes décrites précédemment aux échantillons de bas faciès métamorphique et tout spécialement aux phyllosilicates dioctaédriques alumineux.

# *PARTIE II*

*« La question ne se pose pas. Elle en est absolument incapable : il y a trop de vent. »*

*Boris Vian*

Cette seconde partie comporte quatre chapitres. Ces chapitres ont été bâtis autour du thème de l'hydratation des minéraux argileux qui les fédère. Les deux premiers d'entre eux proposent deux modèles thermodynamiques aux approches différentes mais complémentaires. Ils reposent tous deux sur l'hypothèse qu'il est possible de traiter l'hydratation des minéraux argileux comme une solution solide entre des pôles purs hydratés et des pôles purs déshydratés.

Le premier chapitre contient une publication en anglais, ainsi que son résumé étendu en français. Nous y présentons un nouveau modèle thermodynamique. Ce modèle est moléculaire. Nous utilisons dans ce modèle un jeu de pôles purs hydratés et leurs équivalents déshydratés. La création de ce modèle a mis en lumière l'impossibilité de reproduire tous les résultats expérimentaux par trop contradictoires. Une réflexion sur l'enthalpie d'hydratation des phyllosilicates en fonction de leur composition est nourrie dans l'article. Il s'avère que l'hydratation des minéraux argileux explique leur stabilité aux conditions P-T de surface, stabilité que les propriétés thermodynamiques des phengites semblaient remettre en cause (Jiang et al., 1990). Le modèle thermodynamique proposé permet de reproduire le comportement des argiles en fonction de P, T et de l'activité d'eau. Il trouve son application première dans le calcul de grilles pétrogénétiques à basse température par minimisation d'énergie, prédisant les phases stables dès les premiers stades de la diagenèse. Un exemple éloquent de calcul des variations de volume des phases solides et de l'eau expulsée avec la température est fourni à la fin de la publication. Il s'en dégage que les phénomènes de compaction des sédiments et d'échappement d'eau observés dans le milieu naturel sont reproduits par le modèle thermodynamique. Le modèle être appliqué pour prédire le comportement des phyllosilicates à la surface des autres planètes telluriques, où l'humidité relative est très faible, ce que d'autres auteurs ont déjà initié (par exemple Bish et al., 2003).

Le second chapitre présente un modèle thermodynamique différent, également sous la forme d'une publication en anglais et de son résumé étendu en français. Il repose sur un modèle de solution solide ionique permettant de représenter les compositions des phyllosilicates dioctaédriques alumineux à l'aide des pôles purs des phengites utilisés par Parra et al. (2000) et d'un pôle hydraté pour les illites et les phengites déficientes en cations interfoliaires. Pour les smectites, plusieurs pôles différemment hydratés sont nécessaires. Ce modèle est résolument orienté vers la thermobarométrie des phyllosilicates de basses températures. Il a été calibré à l'aide d'une banque de données d'analyses de minéraux dont les conditions de cristallisation sont connues.

Nous reportons dans le troisième chapitre plusieurs applications du second modèle thermodynamique (Article #2). Le modèle est notamment appliqué à l'échantillon de mylonite du Nevada dont les caractéristiques ont permis de proposer une température de cristallisation pour les phengites qu'il comporte. Nous comparons à la fin de ce chapitre les conditions P-T de stabilité des illites calculées avec notre modèle à la mesure de la cristallinité de l'illite, référence en matière d'estimation de l'intensité du métamorphisme.

Nous avons désiré tester la réalité de l'hydratation des illites et phengites métamorphiques et la modalité de cette hydratation. Nous reportons en détail dans le quatrième chapitre les résultats d'une cartographie de l'absorbance infrarouge d'une phengite provenant d'un échantillon de l'unité alpine des Schistes Lustrés. Cette technique nous a permis d'obtenir une carte de l'hydratation de phengites déficitaires en cations interfoliaires dans une lame mince. Cette expérience apporte des résultats intéressants mais ne nous permet pas, comme cela est expliqué en détail, de valider formellement les deux modèles thermodynamiques précédents.

# **Chapitre I : Stabilité, déshydratation et évolution minéralogique des smectites di- et trioctaédriques en fonction de P, T, et de l'activité d'eau**

Le présent chapitre comporte un article en anglais.

## **1. Les minéraux argileux**

On désigne par argile tout minéral appartenant à la fraction inférieure à 2 $\mu$ m.

Les minéraux argileux sont abondants aux conditions de surface sur Terre, et parmi eux les phyllosilicates représentent le produit courant de l'altération de la croûte terrestre. Nous nous intéressons dans les deux chapitres qui suivent aux phyllosilicates alumineux, dioctaédriques et trioctaédriques, à savoir les phengites, les illites, les smectites et les interstratifiés illite / smectite.

On reconnaît les smectites par leur capacité de gonflement. Ce gonflement est entraîné par l'incorporation de molécules polaires, telles la molécule d'eau, en position interfoliaire, accompagnée d'une augmentation de la distance basale. Le gonflement ne s'observe pas dans les illites. La distance basale  $d_{001}$  varie donc en fonction de la quantité d'eau absorbée (Reynolds, 1980) :

- 1 couche de molécules d'eau  $\rightarrow d_{001} \approx 12.5 \text{ \AA}$
- 2 couches de molécules d'eau  $\rightarrow d_{001} \approx 15.5 \text{ \AA}$
- 3 couches de molécules d'eau  $\rightarrow d_{001} \approx 19 \text{ \AA}$

Il existe de nombreuses variétés de smectites du fait de substitutions tétra- et octaédriques (les smectites peuvent être dioctaédriques comme trioctaédriques). Ces substitutions entraînent un léger déficit de charge compris entre 0,2 et 0,6, compensé par des cations interfoliaires de nature variable (Besson et al., 1990a).  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont les principaux représentants de ces cations interfoliaires, mais l'incorporation de nombreux cations et notamment de radionucléides, est possible, et a motivé de nombreuses études des propriétés de ces minéraux.

Les illites sont des phyllosilicates argileux ne présentant pas de gonflement. Il est difficile de définir plus clairement ces phases dont la définition varie dans la littérature : illite, mica argileux, mica hydraté, séricite sont synonymes de phyllosilicates argileux communs dans les sols, les

sédiments et les produits de l'altération hydrothermale (Nadeau et Bain, 1986). Globalement dioctaédriques, ils n'ont toutefois pas la composition de la muscovite. Suivant Weaver et Pollard (1973), on peut représenter la majorité des illites au sein d'un diagramme ternaire pyrophyllite - céladonite - muscovite, où les illites occuperaient un champ non loin du pôle muscovite, comme cela est présenté dans le deuxième article en Figure 1.

Les minéraux interstratifiés résultent de l'empilement aléatoire ou ordonné suivant l'axe c, de plusieurs espèces de minéraux argileux (deux ou trois en général). La description des interstratifiés nécessite d'identifier les feuillets constitutifs, ainsi que leurs proportions. Les interstratifiés illite/smectite (I/S) sont les minéraux interstratifiés les plus communs, et deux modèles existent pour les représenter. Le premier de ces modèles (Reynolds, 1985) suppose que l'édifice I/S est constitué de cristaux composés d'un empilement, ordonné ou désordonné, de feuillets élémentaires d'illites et de smectites intimement liés. Dans le modèle de Nadeau et al. (1984), les interstratifiés sont constitués de 3 types d'unités fondamentales : illite ou unité K, smectite ou unité glycol, et chlorite. Notre approche thermodynamique ne requiert pas de connaître la structure des interstratifiés illite / smectite. Nous traiterons donc ces minéraux comme des phases à part entière dans une solution solide entre les pôles purs usuels des micas, hydratation mise à part. Nous ne nous considérerons pas dans ce travail l'incorporation de chlorite dans les interstratifiés illite / smectite.

Les phengites sont des phyllosilicates dioctaédriques issus du métamorphisme. Dans le métamorphisme prograde, les phengite cristallisent majoritairement à partir des minéraux argileux qui en sont les précurseurs. En bons phyllosilicates alumineux, elles se trouvent majoritairement dans les roches siliceuses comme les métapélites, mais pas forcément acides (elles sont fréquentes dans les metabasites). Elles présentent communément une large substitution entre les pôles muscovite / paragonite et les céladonites, et plus limitée vers les pôles pyrophyllite et trioctaédriques (Parra et al., 2002 ; Tischendorf et al., 2007). Les phengites sont de bons candidats aux applications thermobarométriques, car il a été montré que leur composition varie en fonction des conditions (P, T,  $a_{H_2O}$ ,  $fO_2$ ) au moment de leur cristallisation (Velde, 1965; Chatterjee et Froese, 1975; Krogh et Raheim, 1978; Green et Hellman, 1982; Massonne et Schreyer, 1986; Cathelineau, 1988b; Cathelineau et Izquierdo, 1988; Hynes et Forest, 1988; Blencoe et al. 1994; Guidotti et al., 1994a et 1994b; Massonne et Szpurka, 1997; Guidotti et Sassi, 1998; Schmidt, 1998; Parra et al. (2002); Keller et al., 2005). Massonne et Shreyer (1987, 1989) ont proposé un baromètre empirique bien connu, basé sur le contenu en silice de phengites, qui reflète alors l'importance de la substitution vers la céladonite, dite substitution phengitique :  $Si^{4+} + Mg^{2+} = 2 Al^{3+}$ . Le nombre important de pôles purs requis pour décrire toutes les substitutions dans les

phengites permet d'écrire de nombreuses réactions entre les phengites et les autres minéraux du métamorphisme.

Les articles suivants créent un lien étroit entre ces minéraux, en traitant les illites, smectites et I/S comme des solutions solides entre les pôles usuels des phengites (Parra et al., 2002) et des pôles hydratés.

## **2. Article #1 : THERMODYNAMIC MODELLING OF CLAY DEHYDRATION, STABILITY AND COMPOSITIONAL EVOLUTION WITH TEMPERATURE, PRESSURE AND $a_{H_2O}$**

Résumé étendu de l'article #1, en français :

La déshydratation des smectites avec l'augmentation de température présente des paliers : elle est progressive à nombre de couche d'eau constant et rapide lors de l'expulsion des couches d'eau. Il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle thermodynamique reflétant les variations de volume liées à ces paliers de déshydratation.

Un tel modèle thermodynamique devrait nécessairement reproduire

- i) les variations de volume avec l'activité d'eau,
- ii) la transition smectites --> illites --> phengites lorsque P et T augmentent,
- iii) l'augmentation de la charge des smectites avec température,
- iv) les différences possibles de contenu interfoliaire des feuillets dans les interstratifiés I/S.

La présente contribution est axée sur le comportement des beidellites et saponites avec 30% de  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  en positions interfoliaires et dont l'hydratation varie de zéro à sept molécules d'eau (trois couches d'eau). 8 solutions solides sont nécessaires, 4 pour les beidellites (dioctaédriques) et 4 pour les saponites (trioctaédriques).

L'estimation des propriétés thermodynamiques des pôles purs est requise. Les capacités calorifiques / expansibilités thermiques et entropies ont été calculées avec les méthodes décrites par Berman et Brown (1985) et Holland (1989), respectivement. Les valeurs données par Ransom et Helgeson (1994a) ont été utilisées pour la contribution de l'eau interfoliaire.

Les enthalpies standard de formation des pôles déshydratés ont été estimées avec l'algorithme de Chermak et Rimstidt (1989) dont les valeurs ont été ajustées pour assurer la compatibilité avec la base de données thermodynamiques de Holland et Powell (1998) du logiciel Theriak-Domino (de Capitani and Brown, 1987). Les enthalpies de formation des pôles hydratés dépendent du



cation interfoliaire et ont été estimées de manière à reproduire les enthalpies d'hydratation de la littérature. Les enthalpies d'hydratation sont fonction du potentiel ionique et tendent vers l'enthalpie de l'eau libre à bas potentiel ionique.

Le calcul de l'état d'hydratation en fonction de l'activité d'eau et P - T reproduit les variations brusques de volume attendues, qui dépendent fortement du cation interfoliaire. A HP, le modèle ne reproduit pas les mesures de Wu et al (1997), mais il est démontré que les résultats de ces expériences ne sont pas compatibles avec toutes les mesures effectuées aux conditions standard.

Les pseudo - sections calculées reproduisent à BT le solvus inverse entre pôles hydratés et pôles déshydratés, dont la topologie avait été suggérée par Loucks (1991) et par les expériences de Aja (1990). Les assemblages minéralogiques stables prédits correspondent aux résultats d'expériences dans les systèmes chimiques semblables (Yamada et al., 1999) et avec la limite supérieur de stabilité de l'assemblage à smectite 2 :1 + 3 :1 observé dans la nature (Robinson et Santana de Zamora, 1999 et références incluses). La présence d'interstratifiés illites / smectites stables est également calculée.

Le contenu en eau interfoliaire est contrôlé par T et par la charge du cation interfoliaire. Dans les systèmes chimiques les concernant, les contenus en Ca- et Mg-muscovite sont négligeables car ces minéraux sont moins stables que les chlorites ou la margarite pure. Nous en concluons que les smectites de haute charge comportant des cations bivalents ne sont pas stables à HP.

Le calcul des variations de volume solide avec T dans une roche dont la composition serait comprise entre une beidellite et une saponite sodiques indique que le volume de solide varie par palier. Ces transitions, très fortes, sont liées à l'expulsion d'eau interfoliaire des smectites puis aux changements de phases à plus hautes T. Une partie des variations est continue. Ces variations sont loin d'être négligeables, et une évolution similaire dans la nature devrait avoir un impact fort sur la rhéologie des roches et sur la sismicité des zones de subduction.

En conclusion, ce nouveau modèle rend compte de la stabilité des argiles aux basses T et de leur déshydratation liée aux variations de P, T, et  $a(\text{H}_2\text{O})$ . Il permet de créer des diagrammes de phases à BT dans un système chimique simple.

THERMODYNAMIC MODELLING OF CLAY DEHYDRATION, STABILITY AND COMPOSITIONAL EVOLUTION WITH TEMPERATURE, PRESSURE AND H<sub>2</sub>O ACTIVITY

O. Vidal and B. Dubacq

CNRS, Université Joseph Fourier Grenoble, LGCA, 1381 rue de la piscine, BP 53  
38041 Grenoble Cedex

Corresponding author: [olivier.vidal@ujf-grenoble.fr](mailto:olivier.vidal@ujf-grenoble.fr)

Article accepted in *Geochimica et Cosmochimica Acta*, DOI: 10.1016/j.gca.2009.07.035

**Abstract**

We propose a thermodynamic approach to model the stepwise dehydration with increasing temperature or decreasing H<sub>2</sub>O activity of K, Na, Ca and Mg-smectite. The approach relies on the relative stability of the different solid-solutions that describe the hydration of di- or trioctahedral-smectites containing 0, 1, 2 or 3 interlayer water layers. The inclusion of anhydrous mica end-members makes it possible to cover, with the same solid-solution model, the entire range of composition from low-charge to high-charge smectite, through illite to mica. Non-ideal Margules parameters were used to describe the non-ideality of the solid solutions between the hydrated and dehydrated smectite end-members. Standard state properties of all smectite end-members as well as Ca- and Mg-muscovite and -phlogopite were initially estimated by oxide summation. These values were then refined and the other non-ideal interactions were estimated on the basis of different experimental data. The stepwise dehydration of smectite, and its stability and compatibility relations were calculated by Gibbs free energy minimizing. Our results account for the progressive evolution of smectite to interlayered illite/smectite and then to mica, as observed in nature and experiments, and our model provides an explanation for the thermodynamic stability of smectite and illite/smectite compared to mica + kaolinite or pyrophyllite assemblages. The results suggest that the enthalpic contribution of interlayer water is a function of the ionic potential of the interlayer cation and the number of interlayer water molecules. This evolution makes possible to estimate the standard-state thermodynamic parameters and hydration-temperature behaviour of smectite of virtually all possible compositions. For the four-interlayer cations considered in the study, our model reproduces the 3w → 2w → 1w transitions that accompany a reduction of aH<sub>2</sub>O or an increase of T at ambient pressure. The range of water content and interlayer distance

calculated for the 3w, 2w and 1w states are also in fair agreement with the experimental values at ambient pressure.

## **2.1. Introduction**

Smectite is one the most abundant and, at low temperature, potentially the most hydrated mineral on Earth. With increasing temperature or decreasing water activity ( $a(\text{H}_2\text{O})$ ), intracrystalline water is expelled from smectite interlayers, which leads to a significant reduction in molar volume. At subsurface conditions and shallow depths, smectite dehydration has been linked to land subsidence (Bethke, 1986; Liu et al., 2001; Liu and Lin, 2005), sediment overpressuring (Bethke, 1986; Audet, 1995), petroleum migration (Bruce, 1984) or the formation of mud-volcanoes. Huang et al. (1994) and Wu et al. (1997) determined, using in-situ diamond anvil cell experiments, that montmorillonite dehydrates at temperatures as high as 600°C, at 1 to 15 kbar. If smectite is stable at such conditions, its dehydration might have important consequences in metamorphic processes. Experimental data have shown that the volume vs temperature or  $a(\text{H}_2\text{O})$  dehydration curves contains a step function, which is due to two different processes that occur during dehydration: i) continuous loss of interlayer water and constant decrease of volume for a fixed number of water layers and ii) discontinuous loss of water layers and large volume changes associated with the collapse of the interlayer space at fixed temperature or  $a(\text{H}_2\text{O})$  (Moore and Hower, 1986; Michot et al., 2005; Wu et al., 1997; Bala et al., 2000; Tamura et al., 2000; Ferrage et al., 2005; Ferrage et al., 2007). There is an abundant literature on atomistic simulation published since the early 1990s, which describes the structure and behavior of interlayer water in smectite (e.g. Skipper et al., 1991; 1995a, b; 2006; Smith, 1998; 2006), and the origin of clay swelling and its dependency on pressure, temperature, and chemical potential (de Pablo et al., 2004; 2005; Smith et al., 2004; 2006). In contrast, little has been done to produce a macroscopic thermodynamic model of fluid-rock interactions that reproduces the discontinuities of volume and amount of water expelled during dehydration of clay as a function of pressure and temperature.

Despite numerous studies of the evolution of smectite during diagenesis or incipient metamorphism, we lack the thermodynamic models needed to calculate a) the stability of the mineral, b) its compatibility relations with other phases at high temperature and pressure and c) the evolution of clay compositions observed in nature. Models of fluid-rock reactions involving clay minerals are generally developed using solubility products of clays or standard free energies of formation estimated using oxide summation techniques (e.g. Tardy and Duplay, 1992; Chermack

and Rimsdit, 1989; Vieillard; 2000). The validity of the estimated values is restricted to a narrow range of low P-T conditions and/or they do not take into account the various hydration states of smectite. Therefore, the estimated standard free energies cannot be used to calculate the compatibility relations of clay at higher temperature and pressure, even though experiments of Klopogge (1998 and references herein), Yamada et al. (1992), Tamura et al. (2000), suggest that smectite can be synthesized in excess water at temperature and pressure up to 1400°C and 55 kbar. Liou (1971), Carman and Gilbert (1983) and Vidal et al. (1997) have shown that it is stable above 300°C and 3 kbar.

We propose in the present study a thermodynamic model of (K, Na,Ca or Mg)-dioctahedral phyllosilicate in terms of non-ideal solid solutions between smectite and mica end-members. The thermodynamic properties of the relevant end-members are estimated using available oxide summation techniques and experimental results of smectite dehydration with varying temperature or water activity. Our model reproduces the experimentally observed 3  $\square$  2  $\square$  1 water-layer transitions and associated volume changes as a function of composition, pressure, temperature and nature of the interlayer cation. It also reproduces with a fair agreement high temperature and pressure bracketing of equilibrium reaction involving Na- or Ca- dioctahedral and trioctahedral smectite.

## **2.2. Considered range of composition and hydration**

Our study focuses on the following aluminous phases: dioctahedral and magnesian trioctahedral smectite, illite or K-deficient dioctahedral mica (see Agard et al., 2000), vermiculite (high-charge smectite), and mica with K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> or Mg<sup>2+</sup> as interlayer cations (R). The compositional variability of these phases results from the di-trioctahedral ( $\square$  VIAIVIAVI = 3MgVI), and pyrophyllite (Na, K, 0.5Ca,0.5Mg)XIIAIV =  $\square$  XIISiIV) substitutions (Fig.1). Therefore, the composition of clay minerals and mica can be modelled with the same solid solution model using a restricted number of end-members (R+-beidellite, R+-saponite and R+-muscovite, -biotite). In order to address the question of smectite hydration and stability, additional hydrated end-members are required. The number of water layers (n) commonly observed in smectite ranges from 3 to 0 (Huang et al., 1994; Wu et al., 1997; Liu and Lin, 2005; Ferrage et al., 2007). The maximal number of interlayer moles of water in smectite with n water layers (mn) can be estimated from the molar volume (Ransom and Helgeson, 1994), calculated with the following cell parameters: a = 5.17 Å and b = 8.9 Å, for the dioctahedral smectite or a = 5.3 Å and b = 9.2 Å for

the trioctahedral smectite,  $\beta = 100^\circ$ ,  $Z = 2$ , and  $c = 10\text{\AA}$  ( $n=0$ ),  $12.5\text{\AA}$  ( $n=1$ ),  $15\text{\AA}$  ( $n=2$ ) and  $18.5\text{\AA}$  ( $n=3$ ). The volumes of interlayer space calculated with these values are about  $35\text{ cm}^3$  for  $n=1$ ,  $70\text{ cm}^3$  for  $n=2$ , and  $120\text{ cm}^3$  for  $n=3$ . Assuming a density of interlayer water equal to 1.06 for smectite with two water layers (Ransom and Helgeson, 1994), it follows that  $m_1 \approx 2$ ,  $m_2 \approx 4$  and  $m_3 \approx 7$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  p.f.u. For a Wyoming montmorillonite ( $\sim 370\text{g/mol}$ ), this corresponds to 5.5, 11, and  $19.25\text{ mmol H}_2\text{O/g}$  dehydrated clay, or 100, 200 and  $350\text{ mg/g}$  dehydrated clay, respectively (Tab. 2). A smectite with 0 water layer (Smect.0w) can also contain some interlayer water, which fills the apparent vacancies. We assumed that  $m_0 = 0.7\text{H}_2\text{O}$  p.f.u. for all the smectites with 0.3 monovalent cations or 0.15 divalent interlayer cations. This corresponds to a density of interlayer water in Smect.0w  $\approx 1.5$ , and a maximal amount of water of  $1.95\text{ mmol}$  or  $35\text{ mg}$  per gram dehydrated clay.

Diocahedral smectite of variable charge and illite compositions were modelled using as end-members hydrated beidellite (Beid)  $(\text{R}^+)_{0.3}[\text{Al}_2]\text{VI}[\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{3.7}]\text{IVO}_{10}(\text{OH})_2(\text{mH}_2\text{O})$ , dehydrated beidellite  $(\text{R}^+)_{0.3}[\text{Al}_2]\text{VI}[\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{3.7}]\text{IVO}_{10}(\text{OH})_2$  and anhydrous  $\text{R}^+$ -muscovite  $(\text{R}^+)_{0.3}[\text{Al}_2]\text{VI}[\text{AlSi}_3]\text{IVO}_{10}(\text{OH})_2$  (Fig. 1a). The choice of these end-members assumes that K-smectite, illite and muscovite, or Na-beidellite, Na-vermiculite and paragonite can be described by the same solid-solutions. However, the coexistence of K-rich (illite) and K-poor (smectite) layers in illite/smectite, or the coexistence of Na-rich and Na-poor layers in rectorite (regular 1:1 beidellite:paragonite mixed layer) is taken to indicate a gap of miscibility between smectite and mica compositions. This requires a non-ideal solid solution formalism with positive excess energy of mixing along the smectite-mica binaries. Similarly, little miscibility is observed between trioctahedral and diocahedral smectites (Grauby et al., 1993; Yamada et al., 1999) and mica at higher temperature. For reasons of simplicity, distinct solid solution models were used for diocahedral and trioctahedral series. The composition of trioctahedral clays was described as a linear combination of anhydrous and hydrated  $(\text{R}^+)_{0.3}[\text{Mg}_3]\text{VI}[\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{3.7}]\text{IVO}_{10}(\text{OH})_2(\text{mH}_2\text{O})$  saponite (Sap), and  $\text{R}^+$ -phlogopite  $(\text{R}^+)_{0.3}[\text{Mg}_3]\text{VI}[\text{AlSi}_3]\text{IVO}_{10}(\text{OH})_2$ .

Finally, we defined eight solid solutions that account for the pyrophyllite substitutions in 2:1 layers, the exchange of interlayer cations in smectite with an interlayer charge  $\geq 0.3\text{R}^+$ , and for different possible states of hydration (Fig. 1 and Tab. 3), namely:

- four diocahedral clay solid solutions involving either Beid.0.70 $\text{H}_2\text{O}$ , Beid.21 $\text{H}_2\text{O}$ , Beid.42 $\text{H}_2\text{O}$  or Beid.73 $\text{H}_2\text{O}$ . Each solid solution involves four hydrated and one dehydrated beidellite end-member, and four mica end-members ( $\text{R}^+$ -muscovite with  $\text{R}^+ = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\frac{1}{2}\text{Mg}$  and  $\frac{1}{2}\text{Ca}$ ).

- four trioctahedral clay solid solutions, involving four R<sup>+</sup>-phlogopite end-members, four hydrated and one R<sup>+</sup>-saponite end-member.

### 2.3. Thermodynamic formalism

Ransom and Helgeson (1994) used a solid-solution formalism to calculate the variation with temperature or  $a(\text{H}_2\text{O})$  of the hydration state of aluminous dioctahedral smectite. Their approach was similar to that used for zeolite or cordierite by Carey and Navrotsky (1992), who calculated the hydration of smectite at equilibrium conditions involving homologous anhydrous and hydrous components:



where  $m$ , the maximal number of moles of water in the fully hydrated end-member =  $4.5\text{H}_2\text{O}$  in the case of the smectite solid solution model of Ransom and Helgeson (1994). With this approach, the interlayer water content of smectite ( $z\text{H}_2\text{O}$ ) is proportional to the molar fraction of the hydrated end-member  $z\text{H}_2\text{O} = m \cdot X_{\text{Smect.}m\text{H}_2\text{O}} = m \cdot (1 - X_{\text{Smect.}0\text{H}_2\text{O}})$ . In the simplest case of smectite with a fixed composition except for the extent of hydration, and assuming an ideal and molecular activity model,  $X_{\text{Smect.}m\text{H}_2\text{O}} = a(\text{Smect.}m\text{H}_2\text{O}) = 1 - a(\text{Smect.}0\text{H}_2\text{O})$ . It follows that at given pressure and  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ , the equilibrium constant for equation (1) is  $K_{(1)} = a(\text{Smect.}0\text{H}_2\text{O})/a(\text{Smect.}m\text{H}_2\text{O}) = (1/z\text{H}_2\text{O} - 1)$ . The condition of equilibrium (1) implies that  $\ln K_{(1)} = \ln(1/z\text{H}_2\text{O} - 1)$  is inversely proportional to temperature, so that the evolution of  $z\text{H}_2\text{O}$  with temperature has a sigmoidal shape, with a strong slope at both low temperature ( $z\text{H}_2\text{O}$  close to  $m$ ) and high temperature ( $z\text{H}_2\text{O}$  close to 0), and a flatter slope at intermediate temperature and  $z\text{H}_2\text{O}$ . Since the basal spacing of smectite is linearly proportional to  $X_{\text{Smect.}m\text{H}_2\text{O}}$  and  $z\text{H}_2\text{O}$ , its variation with temperature has also a sigmoidal shape. A sigmoidal variation of the volume of smectite does not, however, fully reproduce the multi-step variation observed experimentally. One possible way to overcome the problem is to describe the dehydration with a different solid solution model for smectites with different numbers of water layers ( $n$ ). The variation of volume and water content during heating at constant  $n$  can then be modelled with an equilibrium similar to (1) :



where Smect.m<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O is the fully hydrated end-member with n water layers (m<sub>0</sub>= 0.7, m<sub>1</sub> = 2, m<sub>2</sub> = 4 and m<sub>3</sub> = 7) and Smect.A is the dehydrated end-member (m = n = 0). The condition of equilibrium (2) is written as follows:

$$RT \ln \frac{a(\text{Smect.A})a(\text{H}_2\text{O})^{m_n}}{a(\text{Smect.m}_n\text{H}_2\text{O})} = -\Delta_s G^{P,T} m_n - m_n * G^{P,T} \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

where a(Smect.A) and a(Smect.m<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O) are the activities of dehydrated and fully hydrated end-members, G<sup>P,T</sup>H<sub>2</sub>O is the Gibbs free energy of water at P and T, and Δ<sub>s</sub>G<sup>P,T</sup>m<sub>n</sub> is the variation of the Gibbs free energy of solid end-members during reaction 2 :

$$\begin{aligned} \Delta_s G^{P,T} m_n &= G^{P,T} \text{Smect.A} - G^{P,T} \text{Smect.m}_n\text{H}_2\text{O} \\ &= \Delta_s H_f^\circ m_n - T \Delta_s S^\circ m_n + \int_1^P \Delta_s V m_n dP + \int_{298}^T \Delta_s C_p m_n dT - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta_s C_p m_n}{T} dT \end{aligned} \quad (4)$$

H<sub>f</sub><sup>°</sup>, S<sup>°</sup>, V and Cp are the formation enthalpy, third law entropy, molar volume and heat capacity of the pure end-members and the superscript ° stands for 1 bar, 298K. For the range of hydration states considered in our study, four equilibria similar to (2) can be written, corresponding to each of the four solid solutions between Smect.A and either Smect.0.7<sub>0</sub>H<sub>2</sub>O, Smect.2<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O, Smect.4<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, or Smect.7<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, (Fig. 1). The stepwise transitions between smectite with n and (n-1) layers of water occur at fixed water content (z<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O and z<sub>(n-1)</sub>H<sub>2</sub>O) and therefore activities of Smect.m<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O and Smect.m<sub>(n-1)</sub>H<sub>2</sub>O. At the temperature and water activity of the transition, three equilibria are obtained:

$$\text{Smect.m}_{(n-1)}\text{H}_2\text{O} = \text{Smect.A} + m_{(n-1)}\text{H}_2\text{O} \quad (5)$$

$$\text{Smect.m}_n\text{H}_2\text{O} = \text{Smect.A} + m_n\text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

$$\text{Smect.m}_n\text{H}_2\text{O} = \text{Smect.m}_{(n-1)}\text{H}_2\text{O} + (m_n - m_{(n-1)})\text{H}_2\text{O} \quad (7)$$

The activities of Smect.m<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O and Smect.m<sub>(n-1)</sub>H<sub>2</sub>O, and therefore the water contents and the molar volumes of smectite with n and (n-1) layers of water, as well as the temperatures or a(H<sub>2</sub>O) of the transitions can be calculated from the conditions of equilibrium (5) to (7). After the transition, (at high T or low a(H<sub>2</sub>O)), equilibrium (6) is stable and equilibrium (5) is metastable

(Fig. 1b). The molar volume of smectite along the Smect. $m_n$ H<sub>2</sub>O-Smect.A solid solution (=  $X_{\text{Smect.}m_n\text{H}_2\text{O}} \cdot (V_{\text{Smect.}m_n\text{H}_2\text{O}}) + (1 - X_{\text{Smect.}m_n\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\text{Smect.A}}$ ) for an ideal solid solution model) is lower than that along the Smect. $m_{(n-1)}$ H<sub>2</sub>O-Smect.A solid solution, because  $V_{\text{Smect.}m_{(n-1)}\text{H}_2\text{O}} < V_{\text{Smect.}m_n\text{H}_2\text{O}}$  (Tab. 2). Therefore, both the continuous and step variations of smectite volume and hydration can be estimated for a given interlayer cation with the five end-members Smect.A, Smect.0.7<sub>0</sub>H<sub>2</sub>O, Smect.2<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O, Smect.4<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O and Smect.7<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O and four solid-solutions between Smect.A and each of the fully hydrated end-members (Fig. 1b). Equations (5) to (7) indicate that the temperature and  $a(\text{H}_2\text{O})$  of the transition from  $n$  to  $(n-1)$  water layers depend on the difference between the standard state formation enthalpy and entropy of the Smect. $m_n$ H<sub>2</sub>O and Smect. $m_{(n-1)}$ H<sub>2</sub>O end-members. We assumed that the structure and organisation of the interlayer and the cation-water interactions were identical for all smectites with the same interlayer cation, interlayer charge and number of interlayer water molecules. It then follows that  $\Delta_s H_f^\circ, m_n$ ,  $\Delta_s S^\circ, m_n$ ,  $\Delta_s V_{m_n}$  and  $\Delta_s C_{p,m_n}$  in equation (4) are identical for all smectites with the same interlayer composition and charge, and the  $n$  to  $(n-1)$  transitions are independent of the composition of the 2:1 layers.

In the following, we consider a more general situation in which not only dehydration, but also the interlayer charge of the mineral changes with  $P$ ,  $T$ ,  $a(\text{H}_2\text{O})$  and rock composition. This is done by using the eight solid-solutions defined above (Fig. 1), each of which involves smectite **and** mica end-members. In the case of the symmetric molecular activity models considered in the present contribution, the ideal part of end-member activities is equal to the molar fraction, and the non-ideal part is calculated using the following formalism (see Mäder and Berman, 1992) :

$$RT \cdot \ln \gamma_i = \sum_{i=1}^{nE-1} \sum_{j=i+1}^{nE} W[i - j] \cdot X_j \cdot (1 - X_i) - \sum_{i=2}^{nE-1} \sum_{j=i+1}^{nE} W[i - j] \cdot X_j \quad (8)$$

where  $nE$  is the number of end-members in the considered solid-solution,  $X_i$  and  $X_j$  are the molar fractions of end-members  $i$  and  $j$ , and  $W[i - j]$  is the Margules parameter corresponding to the interaction between end-members  $i$  and  $j$ . For instance, the hydration state of a K-smectite with 2 layers of water ( $m_2 = 4\text{H}_2\text{O}$ ) depends on the relative proportions of the K-beidellite.4H<sub>2</sub>O, K-beidellite.A and muscovite end-members ( $nE = 3$ ). It follows that:



$$RT\ln\gamma_{\text{Beid.4H}_2\text{O}} = (1-X_{\text{Beid.4H}_2\text{O}})*(X_{\text{Beid.A}}*W[\text{Beid.4H}_2\text{O}-\text{Beid.A}] + X_{\text{Mus}}*W[\text{Beid.4H}_2\text{O}-\text{Mus}]) - W[\text{Beid.A}-\text{Mus}]*X_{\text{Beid.A}}*X_{\text{Mus}} \quad (9)$$

$$RT\ln\gamma_{\text{KBeid.A}} = (1-X_{\text{Beid.A}})*(X_{\text{Mus}}*W[\text{Beid.A}-\text{Mus}] + X_{\text{Beid.4H}_2\text{O}}*W[\text{Beid.A}-\text{Beid.4H}_2\text{O}]) - W[\text{Beid.4H}_2\text{O}-\text{Mus}]*X_{\text{Beid.4H}_2\text{O}}*X_{\text{Mus}}$$

$$RT\ln(\gamma_{\text{Mus}}) = (1-X_{\text{Mus}})*(X_{\text{Beid.4H}_2\text{O}}*W[\text{Mus}-\text{Beid.4H}_2\text{O}] + X_{\text{Beid.A}}*W[\text{Mus}-\text{Beid.A}]) - W[\text{Beid.4H}_2\text{O}-\text{Beid.A}]*X_{\text{Beid.4H}_2\text{O}}*X_{\text{Beid.A}}$$

Solving the conditions of equilibria (5) to (7) becomes complicated when considering the eight solid solutions defined above. Moreover, we are not only interested in the hydration of clays, but also in their conditions of stability compared to other possible phases such as chlorite, which is also a complex solid solution incorporating 3 end-members in the MASH system (Vidal et al., 2001; 2006). An approach involving minimization of Gibbs free energy approach (de Capitani and Brown, 1987) allowed us to calculate the most stable mineral assemblage, the composition of all phases (including the hydration of clay) and their proportions for given bulk compositions, T, P and  $a(\text{H}_2\text{O})$ . All calculations were done with the program Theriak-Domino (de Capitani, 1994, <http://titan.minpet.unibas.ch/minpet/theriak/theruser.html>) using the solid solution models defined above and the thermodynamic properties calculated as indicated below.

## **2.4. Estimation of standard state thermodynamic properties and Margules parameters**

Much has been done during the last four decades to synthesize smectites of various compositions and to study the processes that control its breakdown to illite. In contrast, no experiments have been conducted with the aim of bracketing equilibrium curves involving smectite of known composition and known hydration state. Moreover, very few calorimetric measurements of the standard-state properties ( $H_f^\circ$ ,  $S^\circ$  and  $C_p(T)$ ) of smectite with various interlayer cation and hydration state are available. We therefore decided to follow the common practice of estimating  $V^\circ$ ,  $S^\circ$  and  $C_p(T)$  of all the dehydrated end-members defined above (Fig. 1 and Tab. 3) by oxide summation techniques. The formation enthalpy of the hydrated end-members

and the non-ideal mixing parameters along the smectite-mica solid solutions were then calculated in order to i) fit the results of 1 bar, 25°C dehydration experiments, ii) insure the stability of hydrated smectite compared mica + aluminosilicate at low temperature, and iii) reproduce the smectite- illite, vermiculite or mica unmixing observed with increasing temperature in the experiments and in nature.

#### **2.4.1. Cp(T), V(P,T) functions and entropy**

The heat capacity functions ( $C_p(T) = k_0 + k_1 \cdot T^{-0.5} + k_2 \cdot T^{-2} + k_3 \cdot T^{-3}$ ) of all smectite end-members were first determined using the procedure described by Berman and Brown (1985), with  $k_0$  to  $k_4$  values of zeolitic water used for interlayer smectite water. The standard state third-law entropy ( $S^\circ$ ) was estimated using the procedure of Holland (1989), assuming zero configuration entropy. A constant value of  $(S - V)_{H_2O} = 39$  was adopted for interlayer water. This value was estimated as  $(S - V)_{H_2O} = S^\circ_{H_2O(i)} - (V^\circ_{Smect.nH_2O} - V^\circ_{Smect.A})/nH_2O$ , with the volume  $v_s$   $nH_2O$  relation obtained above (Tab.2) and the entropy of interlayer water proposed by Ransom and Helgeson (1994) ( $S^\circ_{H_2O(i)} = 55$  J/mol/K for  $n = 2$ ). In the absence of a value for interlayer Mg, we used that of octahedral Mg for calculating the  $C_p$  function and  $S^\circ$ . The  $V(P,T)$  function of smectite was assumed to be the same as that of muscovite.

#### **2.4.2. Formation enthalpy**

A first guess of the 1bar, 25°C enthalpy of formation of dehydrated smectite end-members was made using the procedure and database of Chermack and Rimstidt (1989), which was preferred to more recent ones (e.g. Van Hinsberg et al., 2005) because it has been proven to give reliable results for clay minerals. The enthalpy of the oxide constituents  $Na_2O_{(i)}$ ,  $CaO_{(i)}$  and  $MgO^{VI}$  were adjusted to -700, -690 and -655 kJ/mol in order to achieve an agreement within 0.3% of the predicted  $H_f^\circ$  of paragonite, margarite and talc with the values listed in the internally consistent thermodynamic database jun92.bsc of Theriak-domino (de Capitani, 1994), and the value of Na-phlogopite listed the database of Holland and Powell (1998). The standard state thermodynamic properties of Na-phlogopite were not recalculated since the data of Holland and Powell (1998) combined with those of enstatite, albite and forsterite from jun92.bsc of Theriak-Domino are consistent with the P-T reversals of the equilibrium Na-Phlogopite + enstatite = albite + forsterite +  $H_2O$  obtained by Carman and Gilbert (1983). In absence of data for the enthalpy of  $MgO_{(i)}$ , a

value of -580 kJ/mol was adopted, which leads to  $G_f^{o,1,298}{}_{\text{Mg-Mus}} = -5506.7$  kJ/mol ( $S^\circ_{\text{Mg-Mus}} = 251$  J/mol/K) and  $G_f^\circ_{\text{Mg-Phl}} = -5747.1$  kJ/mol ( $S^\circ_{\text{Mg-Phl}} = 284$  J/mol/K), which are similar to the values estimated by Tardy and Duplay (1992) (-5501.9 and -5731.9 kJ/mol, respectively).

The estimation of  $H_f^\circ$  of the hydrated end-members requires knowledge of the contribution of interlayer water  $H_f^\circ\text{H}_2\text{O}_{(i)}$ , which is proportional to the enthalpy of dehydration ( $H^\circ\text{dehyd}_{(v)} = H_f^\circ\text{H}_2\text{O}_{(i)} + H_f^\circ\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ ) for the dehydration of smectite in the presence of water vapour. Values of  $H^\circ\text{dehyd}$  have been calculated by Koster van Groos and Guggenheim (1986) from the dehydration of K- and Na-montmorillonite with increasing temperature at different pressures. They can be also approximated from the differential heat of adsorption ( $q_a = H^\circ\text{vaporisation} - H^\circ\text{dehyd}_{(v)}$ ) obtained from the slope of the immersion vs amount of adsorbed water measurements by e.g. Keren and Shainberg (1975) and Dios Cancela et al. (1997) for Na, Ca and Mg-Montmorillonite. Koster van Groos and Guggenheim (1986) proposed two different values of  $H^\circ\text{dehyd}_{(v)}$  for the first and second dehydrations of K- and Na-montmorillonite observed with increasing temperature :  $H^\circ\text{dehyd}_{(v)} = 46.16$  and  $56.7$  kJ/mol for K-montmorillonite, and  $46.8$  and  $62.9$  kJ/mol for Na-montmorillonite. The values found for Na-montmorillonite fall within the range of those estimated from the calorimetric measurements of Dios and Cancela et al. (1997) (>60, 51, 47 and 45 kJ/mol for Na-smectite $0.2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  and  $4\text{H}_2\text{O}$ , respectively) and Keren and Shainberg (1975) (53, 46 and 45 kJ/mol for Na-smectite $0.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  and  $4\text{H}_2\text{O}$ , respectively). For Mg- and Ca-montmorillonite, the values of  $H^\circ\text{dehyd}_{(v)}$  derived from the calorimetric measurements of Dios Cancela et al. (1997) are similar and equal to 60, 52, 46, 45 kJ/mol for  $0.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  and  $4\text{H}_2\text{O}$ , respectively. The combination of these different data indicates that  $H^\circ\text{dehyd}_{(v)}$  decreases and follows a downward convex curve with increasing the number of moles of solvated water. For K- and Na-smectite, the above experiments indicate that  $H_f^\circ\text{H}_2\text{O}_{(i)}$  decreases from > 300 kJ/mol at  $z < 0.5\text{H}_2\text{O}$  to  $294 \pm 2$  kJ/mol at  $z = 0.7\text{H}_2\text{O}$ , and < 288 kJ/mol at  $z > 2\text{H}_2\text{O}$  with a downward convex curve. A similar evolution is found for Ca- and Mg-smectite, from  $301 \pm 2$  kJ/mol at  $z = 0.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $295 \pm 2$  kJ/mol at  $z = 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $290 \pm 2$  kJ/mol at  $z = 4\text{H}_2\text{O}$ , and  $286 \pm 1$  kJ/mol at  $z = 7\text{H}_2\text{O}$ . The higher values of  $H^\circ\text{dehyd}_{(v)}$  and  $H_f^\circ\text{H}_2\text{O}_{(i)}$  obtained for Mg- and Ca-smectite than for Na- and K-smectite suggest that at given  $a(\text{H}_2\text{O})$ , ambient pressure and temperature, the number of water molecules in smectite with large-size monovalent interlayer cations is lower than in smectite with small-size divalent cations. This trend is compatible with the average values of  $H_f^\circ\text{H}_2\text{O}_{(i)}$  estimated by Ransom and Helgeson (1994):  $H_f^\circ\text{H}_2\text{O}_{(i)} = 290.4, 291.2, 294.8$  and  $295.6$  kJ/mol for K-, Na-, Ca and Mg-smectite $4.5\text{H}_2\text{O}$ , respectively. However, the values of  $H_f^\circ\text{H}_2\text{O}_{(i)}$  proposed by Ransom and Helgeson (1994) are 2 to 5 kJ higher than those estimated from the calorimetric measurements.

The evolution of the basal spacing of smectite during the dehydration experiments provides additional constraints on  $H_f^\circ H_2O_{(i)}$ . For fixed values of  $S^\circ$ ,  $V(P,T)$  and  $C_p(T)$  estimated as described above, the water activity of the  $nw \rightarrow (n-1)w$  transition at 25°C and 1 bar can be calculated for different values of  $\delta H_f^\circ m_n H_2O = (H_f^\circ \text{Smect.}m_n.H_2O - H_f^\circ \text{Smect.}m_{(n-1)}H_2O)/(m_n - m_{(n-1)})$  using equilibria (5) to (7) with  $W[\text{Smect.}m_n H_2O - \text{Smect.}A] = 0$  for  $n \geq 1$  (see below). Assuming that  $H_f^\circ H_2O_{(i)}$  varies from one water layer to another (step function) but is independent of the amount of water molecules in each layer,  $\delta H_f^\circ m_n H_2O = H_f^\circ H_2O_{(i)}$  at  $m_{(n-1)} < z < m_n$ . The values of  $\delta H_f^\circ m_n H_2O$  at the  $3w \rightarrow 2w$  and  $2w \rightarrow 1w$  transitions are plotted in Fig. 2 as a function of the water activity and compared with the experimental measurements of Keren and Shainberg (1975), Moore and Hower (1986), Cases et al. (1997), Dios Cancela et al. (1997), Ferrage et al. (2005) and Michot et al. (2005). Figure 2 shows that  $\delta H_f^\circ 7_3 H_2O$  for Na-smectite must be close to 290 kJ/mol in order to have the  $3w \rightarrow 2w$  transition at  $a(H_2O)$  close unity, and  $\delta H_f^\circ 4_2 H_2O \sim 297$  kJ/mol to have the  $2w \rightarrow 1w$  at  $a(H_2O) = 0.6$ , as observed by Michot et al. (2005) and Moore and Hower (1986). The qualitative evolution of  $\delta H_f^\circ m_n H_2O$  depicted on Fig. 2 is consistent with that estimated from the immersion experiments. However, the values of  $\delta H_f^\circ m_n H_2O$  estimated with equations (5) to (7) are larger than those estimated from the immersion experiments, as it is also the case for Ransom and Helgeson's (1994) values (see above). A possible explanation is that the entropy of interlayer water used to estimate the standard state entropy of all hydrated end-members is too small. A much closer agreement between  $\delta H_f^\circ m_n H_2O$  and  $H_f^\circ H_2O_{(i)}$  derived from the calorimetric measurements is obtained when using standard state entropies of the hydrated smectite end-members estimated with  $S^\circ H_2O_{(i)} = 65$  kJ/mol instead of 55 kJ/mol. Another possible explanation is that the amount of smectite interlayer water is overestimated during the immersion experiments. The gravimetric measurements include both the interlayer water and water filling the interlamellar spaces. If the amount of interlamellar water relative to interlayer water is significant, the values of  $H_f^\circ H_2O_{(i)}$  derived from calorimetric measurements are expected to be underestimated and thus closer to the formation enthalpy of free water than the real value. In absence of further constraints, we decided to retain the value of  $S^\circ H_2O_{(i)}$  proposed by Ransom and Helgeson (1994), and the values of  $\delta H_f^\circ m_n H_2O$  were constrained from the  $nw \rightarrow (n-1)w$  transitions, as indicated on Fig. 2.

#### **2.4.3. Margules parameters**

The (K or Na) – (dried vacancy) exchanges along the pyrophyllite-muscovite or -paragonite solid-solutions are known to be largely non-ideal (large miscibility gap). They are described by large and positive  $W[\text{mica-pyrophyllite}]$  ( $> 20\text{ kJ/mol}$ , see Vidal and Parra, 2000; Parra et al., 2002). Following our assumption that K-smectite, illite and muscovite can be described by the same solid-solution model (Fig. 1a), the coexistence of K-rich (illite) and K-poor (smectite) layers in illite/smectite is also taken to indicate a positive  $W[\text{Smect.A} - \text{mica}]$ . However, unmixing should not preclude the stability of smectite and vermiculite at low temperature, and the miscibility gap between K-poor and K-rich compositions should narrow with decreasing temperature, as hydration increases. This is consistent with the topology proposed by Loucks (1991), who predicted a decrease of K-content and an increase of mica hydration with a decrease of T, during continuous evolution from muscovite to illite. This is also consistent with the results of the solubility experiments of Rosenberg et al. (1990) and Aja et al. (1991), who conducted their experiments using illite of variable composition mixed with other phases (quartz (Qtz), kaolinite (Kln), microcline (K-Felds)). From the composition of solutions measured after the experiments, these authors found that clay with various interlayer charges (K0.3, 0.5, 0.7, 0.9) were stable at different conditions. A compilation by Aja (1991) indicates that the range of possible K-contents increases with increasing temperature, and that most compositions plot on two limbs in a pyrophyllite-muscovite vs temperature diagram (Fig. 3). The K-rich limb shows an evolution of clay composition from K-beidellite to high-charge smectite, then illite and then muscovite with increasing temperature, whereas the composition of clay along the K-poor limb is almost constant and corresponds to that of the K-beidellite end-members used in the present study. This topology is consistent with a narrowing of the miscibility gap between K-beidellite and K-rich clay compositions with decreasing temperature. A similar evolution occurs at higher temperature for the Na-smectite – paragonite solid solution. Chatterjee (1973) showed that Na-beidellite is stable in the presence of quartz and albite at a temperature of 315 to 335°C at pressures in the range 2-7 kbar. With increasing temperature, several regular paragonite-beidellite mixed-layer clays were observed up to about 450°C. Eberl and Hower (1977) also showed that mixed layers were stable above 300°C, a result that has been confirmed by Yamada and Nakazawa (1993), Yamada et al. (1999) and Vidal (1997). In order to insure unmixing between R-rich (illite, mica, rectorite, vermiculite, high charge smectite) and R-poor clays (beidellite and saponite), a value of  $W[\text{Smect.A} - \text{mica}] > 15\text{ kJ}$  was imposed for K-, Na-, Ca and Mg-clay. According to Ransom and Helgeson (1994), the Margules parameters describing non-ideal interaction between  $\text{Smect.m}_n\text{H}_2\text{O}$  ( $n > 0$ ) and its homologous dehydrated end-member are in the range of -10 to -20 kJ. They were imposed to be -10 kJ in the present study, irrespective of the interlayer cation. In absence of further

constraints, we initially assumed that  $W[\text{Smect.m}_n\text{H}_2\text{O} - \text{mica}] = 0$  for all interlayer cations.

Finally, the enthalpy of  $\text{R-clay}.0.7\text{H}_2\text{O}$ ,  $.2\text{H}_2\text{O}$ ,  $.4\text{H}_2\text{O}$  and  $7\text{H}_2\text{O}$  and the Margules parameters were adjusted within the limits of the constraints discussed above. For a given interlayer cation, the values of  $W[\text{Smect.m}_n\text{H}_2\text{O} - \text{Smect.A}]$ ,  $W[\text{Smect.m}_n\text{H}_2\text{O} - \text{mica}]$  and  $W[\text{Smect.A} - \text{mica}]$  were assumed to be constant for  $0 < n \leq 3$ , but possibly different for  $n = 0$ . The contribution of interlayer water  $\delta H_f^\circ \text{m}_n\text{H}_2\text{O}$  was constrained to decrease with hydration with a continuous downward convex curve. An additional constraint was that the values of  $\delta H_f^\circ \text{m}_2\text{H}_2\text{O}$  derived by Ransom and Helgeson (1994) for K, Na, Ca and Mg-smectites were reproduced within  $\pm 2 \text{ kJ/molH}_2\text{O}$ .

## 2.5. Results

The calculated standard state properties and the values of  $\delta H_f^\circ \text{m}_2\text{H}_2\text{O}$  are listed in Table 3, and the Margules parameters are listed in Table. 4. The formation enthalpy of Na-Beid.A, K-Beid.A and Ca-Beid.A predicted by oxide summation were adjusted by -0.8 kJ and +1 kJ and +2 kJ, respectively. These changes are lower than the uncertainties on the estimated  $H_f^\circ$  (about 10 kJ), but they were necessary in order to obtain the topology reported in Fig. 10a, b and Fig. 11c. For the same reason,  $W[\text{Smect.m}_0\text{H}_2\text{O} - \text{Smect.A}]$  was decreased to zero and  $W[\text{Smect.m}_0\text{H}_2\text{O} - \text{mica}]$  was decreased to -5 kJ.

Figure 4a shows that for all interlayer cations,  $\delta H_f^\circ \text{m}_2\text{H}_2\text{O}$  decreases as the number of water layers increases. For a given number of water molecules,  $\delta H_f^\circ \text{m}_2\text{H}_2\text{O}$  increase with the nature of the interlayer cation ( $\text{K} < \text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg}$ ) and converge at low ionic potential of interlayer cation ( $\text{IPIC} = \text{charge}/\text{radius}$ ) (Fig. 4b). The trends depicted in Figure 4 can be used to estimate the amount of interlayer water in smectite as a function of the IPIC,  $a(\text{H}_2\text{O})$ , pressure and temperature. This is illustrated in Fig. 5, which shows that the amount of interlayer water calculated using the  $\delta H_f^\circ \text{m}_2\text{H}_2\text{O}$  vs IPIC trends of Fig. 4 is in fair agreement with the values derived by Bérend et al. (1995) and Cases et al. (1997) from their experimental measurements at  $a(\text{H}_2\text{O}) = 0.5$ . The reliability of the thermodynamic properties estimated in the present study can be also checked by comparing the value of  $H_f^\circ \text{Na-Smectite}$  derived from differential scanning calorimetry and adiabatic calorimetric measurements by Gailhanou (2005) with the values predicted with the same oxide summation procedure as that used for the pure end-members listed in Table 3. For the

composition of smectite investigated by Gailhanou (2005)  $(\text{Si}_{3.7}\text{Al}_{0.39})^{\text{IV}}(\text{Al}_{1.59}\text{Mg}_{0.23}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Fe}^{3+}_{0.18})^{\text{VI}}(\text{K}_{0.03}\text{Ca}_{0.01}\text{Na}_{0.44})\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot z\text{H}_2\text{O}$ , the difference between the estimated and measured values is about 10 kJ/mol for the dehydrated end-member, and less than 5 kJ for all hydrated compositions ( $z\text{H}_2\text{O} = 4.18, 4.77$  and  $5.44$ ). These differences are in the limit of the cumulative experimental uncertainties reported by Gailhanou (2005). The good agreement between the calorimetric measurements and our predicted values for all hydrated states suggests that the thermodynamic data listed in Table 3 can be used to predict the phase relations, stability limits and dehydration of clays as a function of T, P,  $a(\text{H}_2\text{O})$  and composition.

### **2.5.1. Dehydration and volume variation of smectite with $a(\text{H}_2\text{O})$ or temperature**

The molar fractions of Beid.A and Beid. $m_n\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{R}^+$ -beidellite have been calculated as a function of  $a(\text{H}_2\text{O})$  at ambient P and T using the thermodynamic values listed in Tab. 3 and 4. The basal spacing of smectite calculated from these molar fractions is shown in Figures 6a to d, and the interlayer water content is shown in Fig. 6e to f. The experimental measurements of the basal spacing and adsorption isotherms are plotted for comparison.

It is emphasized that our thermodynamic model pertains to smectite of homogeneous composition and interlayer charge that is perfectly equilibrated with the surrounding fluid or water vapour. At given P, T,  $a\text{H}_2\text{O}$  and smectite composition, only one stable hydration state has the lowest energy. In contrast, smectite layers with different states of hydration are observed to coexist in the hydration/dehydration experiments (e.g. Bérand et al., 1997; Tamura et al., 2000, Ferrage et al., 2005). This coexistence, as well as the significant differences observed between the different experimental sets (Fig. 6), indicates that the experiments never correspond to the ideal model. Nevertheless, Fig. 6 shows that a reasonable agreement can be obtained between the experimentally determined and calculated basal spacings and hydration. As evidenced from numerous experimental measurements, smectites with divalent interlayer cations are calculated to contain more water than smectite with monovalent cations at the same  $a(\text{H}_2\text{O})$  (and temperature, see Fig. 7). The calculated amount of interlayer water and the basal spacing both increase with the IPIC at given  $a(\text{H}_2\text{O})$ , and the  $a(\text{H}_2\text{O})$  of the 2w to 1w transition decreases with increasing the IPIC. The 2w to 1w transition of K- and Na-beidellite occurs at  $a(\text{H}_2\text{O}) = 0.7$  and  $0.5$ , respectively. For Na-smectite, this value is 0.1 units lower than the experimental measurements of Moore and Hower (1986), Ferrage et al. (2005) and Michot et al. (2005). However, Tamura et al. (2000) showed using high quality synthetic minerals that with increasing the activity of water, Na-

Smect.2w formed from Na-Smect.1w at  $a(\text{H}_2\text{O})$  as low as 0.4 (Fig. 6b). The coexistence of both hydrated states up to  $a(\text{H}_2\text{O}) = 0.8$  is thought to be a kinetic effect, in which case Na-Smect.1w is metastable compared to Na-Smect.2w at  $a(\text{H}_2\text{O}) > 0.5$ , in agreement with the results of calculation. Similarly, the K-Smect.1w = K-Smect.2w equilibrium inferred from the measurements of Tamura et al. (2000) is located at  $a(\text{H}_2\text{O}) \sim 0.7$ , in agreement with the calculated value (Fig. 6a). The calculated transition of Na-Smect.3w to 2w at  $a(\text{H}_2\text{O}) > 0.9$  is also in good agreement with the experimental results of Keren and Shainberg (1975) and Moore et al. (1986) which were obtained at different  $a(\text{H}_2\text{O})$ , and with those of Laird et al. (1995), who controlled  $a(\text{H}_2\text{O})$  with the concentration of NaCl in equilibrating electrolyte solutions. The main difference between K- and Na-Beid is the extend of hydration at high  $a(\text{H}_2\text{O})$ . The greatest difference ( $3\text{H}_2\text{O}/\text{O}10$  for K-Beid and  $6\text{H}_2\text{O}/\text{O}10$  for Na-beidellite) is observed at  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ , under which conditions K-Beid with three layers of water (K-Beid.3w) is not stable. Ca- and Mg-Beid.3w are predicted to be stable at  $a(\text{H}_2\text{O}) > 0.9$ , and the Ca-Beid.2w to Ca-Beid.1w transition is calculated to occur at  $a(\text{H}_2\text{O}) = 0.2$ . These values are in the range of those reported by Dios Cancela et al. (1997), Ferrage et al. (2005) and Tamura et al. (2000). The Mg-Beid.2w  $\rightarrow$  Mg-Beid.1w transition calculated to occur at  $a(\text{H}_2\text{O}) = 0.1$ , is intermediate between the measurements of Tamura et al. (2000) and Cases et al. (1997), who observed a persistence of Mg-Smect.2w at  $a(\text{H}_2\text{O}) = 0$ , and those of Dios and Cancela (1997), who observed stable Mg-Smect.0w at  $a(\text{H}_2\text{O}) = 0.2$  (Fig. 6d).

Our model requires that the calculated amount of interlayer water also varies as a step function of  $a(\text{H}_2\text{O})$ . This stepwise evolution is apparently not consistent with the experimental measurements, which show a continuous progression (Fig. 6d to f). However, given the significant discrepancies between different experimental sets, the impossibility of distinguishing true interlayer water (solvated around interlayer cations) from the water adsorbed between the smectite sheets, and the persistence of metastable hydration states (Tamura et al. (2000)), it is not possible to use of the adsorption isotherms to further refine the thermodynamic model.

The calculated evolution of smectite basal spacing and hydration with temperature at 1 bar are also in fair agreement with the experimental measurements (Fig. 7a). For Na- and K-smectite, the temperatures of the 2w  $\rightarrow$  1w and 1w  $\rightarrow$  0w transitions calculated at 1 bar ( $100^\circ\text{C}$  and  $180\text{--}225^\circ\text{C}$ ) are in the range of the temperature of dehydration measured by Koester van Groos and Guggenheim (1987) ( $150^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$ ). The calculated 3w  $\rightarrow$  2w  $\rightarrow$  1w transitions of Ca- and Mg-smectite are also in agreement with the evolution with temperature of the smectite basal spacing measured by Bala et al. (2000) (Fig. 7b).



### **2.5.2. Comparison of ambient and high pressure dehydration experiments**

Comparison of Figures 7a and 7b shows that our model predicts an increase of the temperature of dehydration with pressure. This result is consistent with the Differential Thermal Analysis (DTA) measurements of Koster Van Gross and Guggenheim (1987), who showed that the dehydration temperature of Na- and K-montmorillonite increased from 150-200°C at 1bar to 480-530°C at 700 bar. The authors observed two dehydrations over a 50°C temperature range, which were interpreted as the 2w → 1w and 1w → 0w transitions. Figure 8 shows that the P-T conditions of the 1w → 0w transition calculated for K- and Na-beidellite are in good agreement with the DTA measurements. However, the most important dehydrations at high pressure are calculated to occur during the 3w → 2w and 2w → 1w transition (see Fig. 7a), which are located at  $T < 150^{\circ}\text{C}$  whatever the pressure conditions. These temperatures are much lower than those inferred by Koster Van Gross and Guggenheim (1987). Our calculations suggest that the breakdown reactions of beidellite.1w and Pgss or illite into feldspar + quartz + andalusite + H<sub>2</sub>O (reactions labelled 1 to 3 in Fig. 8) also lie in the vicinity of the experimental data. Although the heating rates in the experiments of Koster Van Gross and Guggenheim (1987) were high and the duration of runs was short, the breakdown of smectite into dehydrated phases might eventually contribute to the several dehydrations observed in the experiments. It is therefore difficult to conclude that our thermodynamic model and data for the Smect.2w and 1w are inconsistent with the two-step dehydrations observed by Koster Van Gross and Guggenheim (1987). In contrast, the results of calculation reported in Fig. 7 and 8 are in clear disagreement with the experimental results of Huang et al. (1994) and Wang et al. (1997), who concluded that at 1 kbar, Na-smectite.3w and smect.2w are stable at temperature up to 320°C and 420°C, respectively, and that the 3w → 2w transition occurs at higher temperature for Na- than for Ca- and Mg-montmorillonite. The inability of our model to reproduce both the 1 bar **and** high pressure experiments is further illustrated in Figure 9, where the calculated conditions of the transition from nw → (n-1)w are plotted as a function of  $\delta H^{\circ}_{fm_nH_2O}$ . The continuous line shows the temperature of dehydration at 5 kbar,  $a(H_2O) = 1$  and the dashed curve shows the  $a(H_2O)$  of dehydration at ambient T and P (as in Fig. 2). The two curves intersect at  $a(H_2O) = 0.3$ ,  $T = 200^{\circ}\text{C}$ , which means that these conditions of dehydration are calculated for the same  $\delta H_{fm_nH_2O}$  (~293.5 kJ/mol). Figure 9 shows that the temperatures of the 3w → 2w and 2w → 1w transitions measured at 5 kbar by Huang et al. (1994) and Wu et al. (1997) can be fitted with  $\delta H^{\circ}_{fm_nH_2O} = 293.5$  and 297 kJ/molH<sub>2</sub>O, respectively. However, with these high values of  $\delta H^{\circ}_{fm_nH_2O}$ , all nw → (n-1)w transitions are predicted to occur at  $a(H_2O) < 0.3$  at ambient T and P, whatever the nature of the interlayer cation. Such a low

$a(\text{H}_2\text{O})$  is inconsistent with the experimental measurements at ambient pressure. Moreover, Figure 9 shows that in order to fit the experiments of Wu et al. (1997), a lower value of  $\delta H_f^\circ \text{m}_3\text{H}_2\text{O}$  is required for Mg-smectite than for Na-smectite. With our model and thermodynamic data, this would imply that the 2w  $\rightarrow$  1w transition at 1 bar occurs at lower  $a(\text{H}_2\text{O})$  for Na-smectite than for Mg-smectite, which is again inconsistent with the 1 bar experimental observations.

Additional experiments at high pressures and temperatures are required to confirm the apparent inconsistencies between our model and the few available high-pressure experimental data. An additional problem, which is independent of our model, is raised by the relation inferred by Wu et al. (1997) between the temperature of the 3w  $\rightarrow$  2w transition and the IPIC. Extrapolation of their relationship to potassium would imply that the stability field of K-smectite.3w extends to higher temperature than those of Ca- and Mg-smectite. This contrasts with abundant measurements that systematically show that at low temperature and high water activity K-smectite.3w is not stable, whereas Ca- and Mg-smectite.3w are stable.

### **2.5.3. Phase relations and compositional evolution of clays as a function of temperature and pressure**

Following our assumption that for a given interlayer cation  $\text{R}^+$ -smectite,  $\text{R}^+$ -illite or vermiculite and  $\text{R}^+$ -mica can be described with the same solid solution model (Fig. 1), their stability and compatibility relations are best represented along (pyrophyllite + water) – (mica + water) binaries. Pseudo-sections along the binaries pyrophyllite – muscovite (K-clay), paragonite (Na-clay), Ca-muscovite (Ca-clay) and Mg-muscovite (Mg-clay) in excess of water were calculated by energy minimizing at 1 kbar, but the topology does not change significantly with pressure. In the presence of Na or K, the calculated topologies show an “inverted” solvus between K- or Na-rich and K- or Na-poor phases, with a critical temperature at about 30°C in the  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (KASH) system, and at 100°C in the NASH system (Fig. 10a and b). This topology, which is consistent with the composition of clay inferred from the experiments of Aja (1991) and Aja et al. (1991) (Fig. 3 and 10a), is due to the progressive hydration of clay with decreasing temperature, which stabilizes smectite and illite compositions compared to that of a mechanical mixture of mica + kaolinite or pyrophyllite. In the KASH system, K-beidellite  $\pm$  kaolinite is stable from 25 to 200°C for low  $X_{\text{muscovite}}/X_{\text{pyrophyllite}}$  bulk compositions. At intermediate  $X_{\text{muscovite}}/X_{\text{pyrophyllite}}$  compositions, K-Beid + high-charge smectite are stable up to 125°C and illite + beidellite (possibly interlayered) are stable between 125 and 200°C. Above 200°C, illite/smectite mixed layers (I/S) and Beid + Kln assemblages are replaced by illite and then by muscovite +

pyrophyllite or andalusite assemblages. This evolution is consistent with the smectite → I/S → illite → mica evolution observed in nature.

A similar topology is obtained for the Na-bearing system, but Na-smectite and smectite + Na-deficient paragonite (Pgss) are stable at higher temperature than K-beidellite and K-beidellite-illite. Na-beidellite + Pgss (possibly interlayered to form rectorite) are stable at T between 280 and 470°C. Above this temperature, Na-beidellite and rectorite break down into paragonite + andalusite. These results are in fair agreement with the experimental results of Chatterjee (1973), Eberl and Hower (1977), Yamada and Nakazawa (1993), Vidal (1997) and Yamada et al. (1999), which all show a breakdown of Na-beidellite ± albite into mixed layers at ca. 300°C at 1 to 7 kbar, and the breakdown of rectorite into paragonite + pyrophyllite or diaspore above 430-450°C. A further comparison of the calculated and experimentally constrained stability fields of Na-smectite, Na-smectite/Pgss mixed layers and paragonite in presence quartz, albite and aluminosilicate is shown in Fig. 11a. The calculated reaction Na-beidellite + albite = quartz + Pgss has a negative slope in a P-T diagram. It is located at 250-300°C at 2 to 3kbar, which is 25 to 50°C lower than the temperatures inferred from the experiments. However, this difference is in the range of the uncertainties ascribed to kinetic control of the smectite to Smect/Pg mixed layers in the isobaric and isothermal experiments, and those associated with the measurement of temperature in experiments conducted under a thermal gradient (Vidal et al., 1977). The predicted composition and basal spacing of stable smectite at 125-250°C (pure Na-Beid.1w, c= 12.5 Å) are also consistent with both the experimental observations and the natural occurrence of rectorite + Na-beidellite observed by Paradis et al. (1988) at 350-400°C, 3kbar. In compositions with low Xparagonite/Xpyrophyllite, the stable assemblage pyrophyllite + Na-beidellite (Fig. 10b) is also consistent with the natural occurrence of pyrophyllite-(Na,Ca)-dioctahedral smectite mixed layer observed by Dong et al. (2002) and the synthesis of 1:1 regularly interstratified smectite-pyrophyllite by Eberl (1979). Figures 10a and b show that the amount of water in K- and Na-clay is controlled by temperature at low Xmica/Xpyrophyllite (horizontal isopleths of H<sub>2</sub>O-content), and by the interlayer charge at high Xmica/Xpyrophyllite bulk composition (vertical isopleths). A high-charge smectite is predicted to contain less interlayer water than a low-charge smectite at the same temperature. This evolution is not in agreement with the observed increase of hydration with increasing the smectite charge from 0.3 to 0.7 at constant water activity (Michot et al., 2005). However, no improvement was possible since our solid solution model requires that the amount of interlayer water decreases as the proportion of R<sup>+</sup>-muscovite end-member increases (Fig. 1a). A general feature is that smectite dehydrates with increasing temperature. However, it must be noted that illite and its equivalent with Na (Pgss) are still 100% hydrated at high temperature, which

means that their apparent vacancies are completely filled by water molecules. This result is consistent with the thermogravimetric analysis combined with mass spectrometry of H<sub>2</sub>O bound to illite and leucophyllite (Drits and McCarty, 2007).

Figure 10c and d show that in contrast to K- and Na-smectite, Mg- and Ca-smectite incorporate a negligible amount of Ca- and Mg-muscovite components at low temperature, because these components are less stable than chlorite, margarite or phrenite or lawsonite bearing assemblages. High charge Ca-smectite is predicted to be stable at temperature above about 250°C, and Ca-Mss ( $\text{Ca}_{0.42-0.45}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.15-3.1}\text{Al}_{0.85-0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ ) is predicted to be stable over a very narrow range of temperature (450-475°C). High charge Mg-smectite and Mg-muscovite are predicted to be unstable in nature, and the hydration state of Mg-beidellite depends only on temperature (at fixed P and  $a(\text{H}_2\text{O})$ ).

A further comparison of our thermodynamic model with experimental data is shown in Figure 11. Carman and Gibert (1983) have shown experimentally that the stability field of glaucophane is bounded at low pressure by its breakdown into Na-saponite or -trioctahedral vermiculite at  $500^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ . The breakdown curve of glaucophane into trioctahedral Na-clay has not been truly reversed, but several runs conducted with different starting mixtures containing glaucophane seeds provide information about its P-T location. These experiments (showed by the symbols with continuous outlines in Fig. 11b) indicate that the lower stability limit of glaucophane and its breakdown into Na-clay lies at ca. 16 kbar at 800°C. At lower temperature, glaucophane was consumed at 650°C at 10 and 15 kbar and at 665°C at 15 kbar, and it was synthesized at 700°C at 17 kbar. The continuous curve in Fig. 11b shows that the equilibrium glaucophane = Na-clay + quartz + albite calculated with the glaucophane standard-state properties of Evans (1990) is located at too high pressure compared to these experimental results. The same equilibrium calculated with the glaucophane thermodynamic data of Holland and Powell (1998) is in good agreement with the experimental bracketing at 800°C. It is located at about 3 kbar lower pressure or 50°C higher temperature than the experimental bracketing at 650-700°C, which is within the limit of the experimental uncertainties. No glaucophane was synthesized at  $T < 660^\circ\text{C}$  and  $P < 20$  kbar, conditions that are within its calculated stability field (symbols with dashed outlines in Fig. 11b). However, these results are not conclusive because no glaucophane seeds were added to the starting material. It is therefore concluded that our thermodynamic data for trioctahedral Na-smectite are in fair agreement with the low pressure stability limit of glaucophane determined experimentally by Carman and Gibert (1983).

Liou (1971), showed that the low-pressure stability limit of prehnite is governed by the reaction  $\text{prehnite} + \text{Ca-smectite} + \text{quartz} = \text{wairakite} + \text{H}_2\text{O}$  at 320 at 3 kbar and about 380°C at 4 kbar. The calculated phase relations for a wairakite bulk composition ( $\text{Ca}_1\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_4$ ) with quartz and water in excess are shown in Fig. 11c. The equilibrium between prehnite, Ca-smectite, quartz and wairakite is metastable in presence of lawsonite and epidote. Its calculated P-T location is in reasonable agreement with the experimental bracketing, although the slope is possibly too small. As indicated above, the formation enthalpy of Ca-Beid.A estimated by oxide summation was increased by 2 kJ/mol in order to achieve this agreement with the experimental data. The equilibrium curve is located at about 1 kbar lower pressure when using the original value.

Finally, phase relations in the  $\text{MgO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system along the Na-saponite – Na-beidellite binary have been calculated at 1 kbar, 200 to 550°C, which corresponds to the conditions of the synthesis experiments conducted by Yamada et al. (1999) with smectite gels with compositions identical to the end-member compositions defined in Tab. (3). Figure 12b was computed using the dioctahedral and trioctahedral solid-solutions between Na-smectite and mica presented above and the Mg-chlorite solid-solution model of Vidal et al. (2001, 2006). Figure 12b shows that smectites are the most abundant phases at  $T < \sim 300^\circ\text{C}$ . At intermediate XBeid/XSap compositions, a mixture of Beid + Sap containing less than 5% albite and chlorite is stable at low temperature. As observed by Yamada et al. (1999), the stability field of Beid + Sap is limited by their breakdown to Chl + Smect + Ab + Qtz at high temperature, but the calculated breakdown temperature of Beid + Sap (210°C) is about 200°C lower than that inferred by Yamada et al. (1999) (Fig. 12a). However, the temperature of the  $\text{Beid} + \text{Sap} = \text{Chl} + \text{Smect} + \text{Ab} + \text{Qtz}$  equilibrium has not been bracketed and the experiments showed that the thermal stability of Sap + Beid decreases relative to that of Chl + Smect + Ab + Qtz when the run duration was increased. Interstratified Chl/Smect were found to crystallize above 450°C after 10 days, and above 400°C after 100 days in experiments conducted with  $0.7 < \text{XBeid/XSap} < 2.3$ . This suggests that the equilibrium  $\text{Na-Sap} + \text{Na-Beid} = \text{Chl} + \text{Na-Smect} + \text{Ab}$  is located at temperature of about 250-350°C. Natural data suggests that in the presence of Ca and Na, the transition from dioctahedral + trioctahedral smectite-dominant to chlorite-dominant assemblages takes place at about 200°C at 1-3 kbar (Beaufort et al., 1995; Patrier et al., 1996; Robinson and Santana de Zamora, 1999 and references herein). Our results of calculation in the NMASH chemical system are in agreement with these natural observations. For bulk compositions with  $0.1 < \text{XBeid/XSap} < 0.35$ , Pgss and Na-beidellite.1w coexist from 390 to 475°C, which is consistent with the crystallisation of rectorite observed by Yamada et al. (1999) over a similar range of bulk system composition and temperature (see Fig. 12a). In contrast, Na-phlogopite is not stable at the P-T conditions and

composition ranges of the experiments. Therefore, the coexistence of saponite and trioctahedral rectorite (Na-phlogopite/saponite interlayering) observed experimentally is predicted to be less stable than the assemblage Chl + Sap + Qtz + Ab. This assemblage is also stable at low temperature and for bulk compositions with  $X_{\text{Beid}}/X_{\text{Sap}} > 0.6$ , at the condition where only “saponite” was found to crystallize in Yamada’s experiments. This difference illustrates the limits of our model, which assumes a complete lack of miscibility between di- and tri-octahedral smectite. This and the huge difference between the calculated and experimentally derived temperatures of the saponite + beidellite breakdown suggest that although the stability diagram calculated with our model is in qualitative agreement with the experimental observations, a refinement of the model is possible. However, this will require new experimental data on the bracketing of equilibrium curves involving smectite of known composition.

#### **2.5.4. Rock volume and water-content variations associated to clay dehydration**

Clay dehydration is a step function that involves large and sudden volume changes that are related to release of water with the loss of water layers. Figures 11 and 12 show that hydrated phyllosilicates can be stable at  $T > 350^{\circ}\text{C}$ . Therefore, the sudden volume changes and the release of water are possibly not restricted to the conditions of diagenesis and incipient metamorphism, but might occur at metamorphic conditions as well. Our thermodynamic data can be used to quantify these processes. As an illustration, we have calculated the evolution of mineralogy, volume and water content of a rock of bulk composition corresponding to 50% Na-Beidellite and 50% Na-saponite (the middle composition in Fig. 12), metamorphosed along an hypothetical P-T path from  $25^{\circ}\text{C}$ , 1 bar to  $500^{\circ}\text{C}$ , 8kbar (Fig. 13). The volume of solids and the amount of structural and interlayer water in these solids in equilibrium with free water decrease with increasing temperature from 25 to  $500^{\circ}\text{C}$ , but the greatest loss occurs between 40 and  $210\text{--}220^{\circ}\text{C}$ . The first and second dehydrations, due to the transition of smect.3w to 2w and smect.2w to smect.1w, are responsible for a 20 % decrease in the volume of solids, and a release of 40 mol% water. The third dehydration, due to the breakdown of beidellite + saponite into beidellite + chlorite + albite + quartz, results in a further decrease in volume (-9%) and water content (-26%). These variations are far from negligible, and a similar evolution in natural conditions should have a strong impact on the rheology of clay-rich rocks. They might control processes such as the building of over-pressure and the formation of mud-volcanoes at shallow depth, as well as the onset of seismicity in subduction zones at conditions of high pressure and temperature. A more detailed study using realistic rock composition remains to be done. However, it can be already noted that the P-T

conditions of the third dehydration is higher than the up-dip limit of the seismogenic zone in a subduction context. Na-smectite is predicted to be stable at such conditions and  $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ .

## 2.6. Conclusion

The thermodynamic approach proposed in the present study allowed us to model the step-wise dehydration of smectite with increasing temperature or decreasing  $a(\text{H}_2\text{O})$ . Our thermodynamic model only pertains to smectite of homogeneous composition and interlayer charge, which is in perfect equilibrium with a fluid or water vapour of fixed  $a(\text{H}_2\text{O})$ . Although this is not the case of the experimental situation, a reasonable agreement is observed between the experimentally determined and calculated basal spacing and hydration. The proposed model also accounts for the progressive evolution with increasing temperature of smectite through interlayered illite/smectite to mica that is observed both in nature and in experiments, and it provides an explanation for the thermodynamic stability of smectite and I/S compared to mica + kaolinite at low temperature. The approach relies on the estimation of the enthalpy and entropy of end-member smectite using oxide summation procedures. A slight adjustment was made on the basis of experimental data, but the estimated values seem to be reliable and compatible with the magnitude of the Margules parameters estimated by Ransom and Helgeson (1994) for non-ideal solid solution between hydrated and dehydrated smectite end-members. Our results suggest that the enthalpic contribution of interlayer water is a function of the both the ionic potential of the interlayer cation and the number of interlayer water molecules. The observed evolution makes possible the estimation of standard state thermodynamic parameters and the hydration-temperature behaviour of smectite of virtually all possible compositions. For the four interlayer cations considered in the present study, the proposed thermodynamic models reproduce the 3w  $\rightarrow$  2w  $\rightarrow$  1w transitions that are observed in experiments with reducing  $a\text{H}_2\text{O}$  or increasing T at ambient pressure. The range of basal spacings calculated for the 3w, 2w and 1w states are also in reasonable agreement with the experimental values. No solution could be found that successfully reproduces the evolution of *d*001 smectite measured at high-pressure **and** ambient-pressure conditions. However, the proposed model and thermodynamic data have been used to calculate phase relations at high temperature and pressure that are in good agreement with different experimental results obtained in the system NASH, CASH and NMASH as well as the natural occurrence of smectite and mixed layers at HT and HP. For a given rock composition, the evolution of mineralogy, clay composition and hydration with varying temperature and pressure can be predicted by adopting an energy-minimizing procedure.

Calculations using a simplified rock composition suggest that a strong decrease of rock volume and water content occurs under the conditions of burial diagenesis and incipient metamorphism. Stepwise dehydration and volume reduction of pelitic rocks is also expected during low grade-metamorphism. Such variations may control processes such as the building of over-pressure and the formation of mud-volcanoes at shallow depth, as well as the rheology of clay-rich rocks and the onset of seismicity in subduction zones. Currently in progress is a detailed study of these features for real rock compositions that incorporate additional smectite (e.g. montmorillonite, Fe-Saponite and nontronite) and mica end-members.

### **Acknowledgements**

Thanks are due to Bruno Lanson and Teddy Parra for helpful discussions. The manuscript was substantially improved by the reviews of C. Noguera and two anonymous reviewers. This work was financially supported by the ANR (CO2-Intégrité) and STREP Pilot Plant (EC contract SES-CT-2003-502706) programs.

### **2.7. References**

- Agard P., Vidal O. and Goffé B. (2001) Interlayer and Si content of phengites in HP-LT carpholite-bearing metapelites. *J. Metam. Geol.*, **19**, 479-495.
- Aja, S.U. (1991) Illite equilibria in solutions: III. A re-interpretation of the data of Sass et al. (1987). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3431-3435.
- Aja S.U., Rosenberg P.E. and Kittrick, J.A. (1991) Illite equilibria in solutions: I. Phase relationships in the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  between 25 and 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1353–1364
- Audet, D.M. (1995) Mathematical modelling of gravitational compaction and clay dehydration in thick sediment layers. *Geophys. J. Internat.* **122**, 283-298.
- Bala, P., Samantary, B.K. and Srivastva (2000) Dehydration transformation in Ca-montmorillonite. *Bull. Mater. Sci.* **23**, 61-67.
- Beaufort, D., Papapanagiotou, P., Patrier, P. and Traineau, H (1995) Les interstratifiés I-S et C-S dans les champs géothermiques actifs : Sont-ils comparables à ceux des séries diagénétiques ? *Bull. Cent. Rech. Expl.-Prod. Elf-Aquitaine* **19**, 267-291.



- Berman, R.G. and Brown, T.H. (1985) The heat capacity of minerals in the system  $K_2O$ - $Na_2O$ - $CaO$ - $MgO$ - $FeO$ - $Fe_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $TiO_2$ - $H_2O$ - $CO_2$ : representation, estimation, and high temperature extrapolation. *Contrib. Mineral. Petrol.* **89**, 168-183.
- Bérend, I., Cases, J.M, François, M., Uriot, J.P, Michot, L., Masion, A. and Thomas, F. (1995) Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite: 2. The  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$   $Rb^+$  and  $Cs^+$  -exchanged forms. *Clays Clay Miner.* **45**, 1, 8-22.
- Bethke, C.M. (1986) Inverse hydrologic analysis of the distribution and origin of Gulf Coast-type geopressured zones: *J. Geophys. Res.* **91**, 6535-6545
- Bruce, C.H. (1984) Smectite dehydration – Its relation to structure development and hydrocarbon accumulation in Northern Gulf of Mexico basin. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.* **53**, 73-93.
- Carman and Gilbert (1983) Experimental studies on glaucophane stability. *Amer. J. Science*, **283-A**, 414-437.
- Carey, W.J. and Navrotsky, A. (1992) The molar enthalpy of dehydration of cordierite. *Amer. Mineral.* **77**, 930-936.
- Cases, J.M, Bérend, I., François, M., Uriot, J.P, Michot, L.J. and Thomas, F. (1997) Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite: 3. The  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  exchanged forms. *Clays Clay Miner.* **45**, 1, 8-22.
- Chatterjee, N.D. (1973) Low-temperature compatibility relations of the assemblage quartz-paragonite and the thermodynamic status of the phase rectorite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **42**, 259-271
- Chermak, J.A. and Rimstidt, J.D. (1989): Estimating the thermodynamic properties ( $DG^\circ_f$  and  $DH^\circ_f$ ) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *Amer. Mineral.* **74**, 1023-1031.
- De Capitani C. (1994) Gleichgewichts-Phasendiagramme: Theorie und Software. *Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, 72. *Jahr. Deutsch. Mineral. Gesell.* **6**,48.
- De Capitani C. and Brown T.H. (1987) The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 2639-2652.
- De Pablo, L., Chávez, M.L., Sum, A.K. and de Pablo, J.J. (2004) Monte Carlo molecular simulation of the hydration of Na-montmorillonite at reservoir conditions. *J. Chem. Physics.* **120**, 939-946.
- De Pablo, L., Chavez, M.L. and de Pablo, J.J. (2005) Stability of Na-, K-, and Ca-montmorillonite at high temperatures and pressures; A Monte Carlo simulation. *Langmuir* **21**, 10874-10884.

- Dios Cancela, G., Huertas, F.J., Romero Taboada, E., Sanchez-Rasero, F. And Hernandez Laguna, A. (1997) Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites: heats of adsorption and desorption. *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 343-354.
- Dong, H., Peacor, D.R., Merriman, R.J. and Kemp, S.J. (2002) : Brinrobertsite : a new RI interstratified pyrophyllite/smectite-like clay mineral: characterization and geological origin. *Mineral. Mag.* **66**, 605-617.
- Drits, V.A. and McCarty, D.K. (2007) The nature of structure-bonded H<sub>2</sub>O in illite and leucophyllite from dehydration and dehydroxylation experiments. *Clays Clay Miner.* **55**, 45-58.
- Evans, B (1990) Phase relations of epidote-blueschists. *Lithos* **25**, 3-23.
- Eberl, D. & Hower, J. (1977) The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays Clay Minerals* **25**, 215-227.
- Eberl, D. (1979) Reaction series for dioctahedral smectite: The synthesis of mixed-layer pyrophyllite/smectite. In: Proceedings of the International Clay Conference, Oxford, 1978 (M.M. Mortland and V.C. Farmer, editors). Elsevier, Amsterdam. 375-383.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A. (2005) Investigation of smectite hydration properties by modelling experimental X-ray diffraction patterns: PartI. Montmorillonite hydration properties. *Amer. Mineral.* **90**, 1358-1374.
- Ferrage, E., Kirk, C.A., Cressey, G. and Cuadros, J. (2007) Dehydration of Ca-Montmorillonite at the crystal scale. Part I: structure evolution. *Amer. Mineral.*, **92**, 994-1006.
- Gailhanou H. (2005) Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux. Thèse de Docteur Université Aix Marseilles, 262 pp.
- Grauby, O., Petit, S. Decarreau, A. and Baronnet, A. (1993) The beidellite-saponite series; an experimental approach. *European J. Mineral.* **5**, 623-635
- Holland, T.J.B. (1989) Dependence of entropy on volume for silicates and oxide minerals: A review and a predictive model. *Amer. Mineral.* **74**, 5-13.
- Holland, TJB, and Powell, R. (1998) An internally-consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *J. Metam. Geol.* **16**, 309-344
- Huang, W.L., Bassett, W.A. and Wu, T.C. (1994) Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated temperatures and pressures monitored using synchrotron radiation. *Amer. Mineral.* **79**, 683-691.
- Keren, R. and Shainberg, I. (1975) water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems-I: homoionic clay. *Clays Clay Miner.* **23**, 193-200.

- Koster van Groos, A.F. and Guggenheim, S. (1986) Dehydration of K-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures. *Clays Clay Miner.* **34**, 281-286.
- Laird, D.A., Shang, C., Thompson, M.L. (1995) Hysteresis in crystalline swelling of smectites. *J. Colloid Interf. Sci.*, **171**, 240-245.
- Liou J.G. (1971) Synthesis and stability relations of prhenite,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . *Amer. Mineral.* **56**, 507-531.
- Liu, C.W. and Lin, W.S. (2005) A smectite dehydration model in a shallow sedimentary basin: model development. *Clays Clay Miner.* **53**, 55-70.
- Liu, C.W., Lin, W.S., Shang, C. and Liu, S.H. (2001) The effect of clay dehydration on land subsidence in Yun-Lin coastal area, Tawain. *Environ. Geol.* **40**, 518-527.
- Loucks, R. R. (1991) The bound interlayer  $\text{H}_2\text{O}$  content of potassic with micas: Muscovite-hydromuscovite-hydrpyrophyllite solutions. *Amer. Mineral.* **76**, 1563-1579.
- Mäder, U.K., and Berman, R.G. (1992) Amphibole thermobarometry : a thermodynamic approach, *Current Research, E ; Geological Survey of Canada*, 393-400.
- Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Rinnert, E., Robert, J.L. (2005) Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. *Amer. Mineral.* **90**, 166-172
- Moore, D.M. and Hower, J. (1986) Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. *Clays Clay Miner.* **34**, 379-384.
- Paradis, S., Velde, B., Nicot, E. (1983) Chloritoid-pyrophyllite-rectorite facies rocks from Brittany, France. *Contrib. Mineral. Petrol.* **83**, 342-347.
- Parra, T., **Vidal, O.** and Agard, P. (2002): A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.* **143**, 706-732
- Patrier, P., Papapanaiotu, P., Beaufort, D., Bril, H. and Rojas, J. (1996) Role of permeability versus temperature in the distribution of fine ( $<0.2\mu\text{m}$ ) clay fraction in the Chipalapa geothermal system (El Salvador, Central America). *J. Volcan. Geoth. Res.* **72**, 101-120.
- Ransom, B. and Helgeson, H. C. (1994) A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite. *American J. Sci.* **294**, 449-484.
- Robinson, D. and Santana de Zamora, A. (1999) The smectite to chlorite transition in the Chipila geothermal system, El Salvador. *Amer. Mineral.* **84**, 607-619.
- Rosenberg, P.E., Kittrick, J.A. and Aja, S.U. (1990) Mixed-layer illite/smectite, A multiphase model. *Amer. Mineral.* **75**, 1182-1185.

- Skipper N. T., Lock P. A., Titiloye J. O., Swenson J., Mirza Z. A., Howells W. S. and Fernandez-Alonso F. (2006) The structure and dynamics of 2-dimensional fluids in swelling clays. *Chem. Geol.* **230**, 182–196.
- Skipper N. T., Chang F.-R. C. and Sposito G. (1995a) Monte-Carlo simulation of interlayer molecular-structure in swelling clay-minerals, 1. Methodology. *Clay Clay Mineral.* **43**, 285–293.
- Skipper N. T., Sposito G. and Chang F.-R. C. (1995b) Monte carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals, 2. Monolayer hydrates. *Clay Clay Mineral.* **43**, 294–303.
- Skipper N.T., Refson K. and McConnell J.D.C. (1991) Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *J. Chem. Phys.* **94**, 7434-7445 .
- Smith D. E. (1998) Molecular computer simulations of the swelling properties and interlayer structure of cesium montmorillonite. *Langmuir* **14**, 5959–5967.
- Smith D. E., Wang Y. and Whitley H. D. (2004) Molecular simulations of hydration and swelling in clay minerals. *Fluid Phase Equilibria* **222**, 189–194.
- Smith D. E., Wang Y., Chaturvedi A. and Whitley H. D. (2006) Molecular simulations, of the pressure, temperature, and chemical potential dependencies of clay swelling. *J. Phys. Chem. B* **110**, 20046–20054.
- Tamura, K., Yamada, H. and Nakazawa, H. (2000) stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays Clay Mineral.* **8**, 400-404.
- Tardy, Y. and Duplay, J. (1992) A method of estimating the Gibbs free energies of formation of hydrated and dehydrated minerals. *Geochim. Cosmo. Acta* **56**, 3007-3029.
- Van Hinsberg, V.J., Vriend, S.P. and Schumacher, J.C. (2005) A new method to calculate end-member thermodynamic properties of minerals from their constituent polyhedra I: enthalpy, entropy and molar volume. *Journal Metam. Geol.*, **23**, 165-179.
- Koster van Gross and Guggenheim (1986) Dehydration of K-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures. *Clays Clay Mineral.* **34**, 281-286,
- Vidal O. (1997) Experimental study of the thermal stability of pyrophyllite, paragonite, and sodic clays in a thermal gradient. *Eur. J. Mineral.* **9**, 123-140.
- Vidal, O., Parra, T. and Trotet, F (2001) A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100-600°C, 1-25 kbar P-T range. *Am. J. Sci.* **301**, 557-592.
- Vidal, O., DeAndrade, V., Lewin, E., Munoz, M., Parra, T. and Pascarelli, S. (2006) P-T-deformation-Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> mapping at the thin section scale and comparison with XANES

- mapping. Application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan). *J. Metam. Geol.* **24**, 669-683
- Vieillard, P. (2000) A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays Clay Mineral.*, **48**, 459-473.
- Wu, T-C, Bassett, W.A., Huang, W-L., Guggenheim, S. and Koster van Groos, A.F. (1997) Montmorillonite under high H<sub>2</sub>O pressure: Stability of hydrate phases, rehydration hysteresis, and the effect of interlayer cations. *Amer. Mineral.*, **82**, 69-78.
- Yamada, H. and Nakazawa, H. (1993) Isothermal treatments of regular interstratified. montmorillonite-beidellite at hydrothermal conditions. *Clays Clay Mineral.* **41**, 6, 726-730.
- Yamada, H., Nakazawa, H., Hashizume, H., Shiromura, S., Watanabe, T. (1994): Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature. *Clays Clay Mineral.* **42**, 77-80
- Yamada, H, Yoshioka, K., Tamura, K., Fuji, K. and Nakazawa, H. (1999) Compositional gap in dioctahedral-trioctahedral smectite system : Beidellite-saponite pseudo-binary join. *Clays Clay Mineral.*, **47**, 803-810.

Table 1: Abbreviation and Symbols

a(M)	activity of component M (standard state is a(M) = 1 in pure M at 298K, 1 bar)
C <sub>p</sub> (T), V(P,T)	Heat capacity and molar volume
G <sup>P,T</sup> , H <sub>f</sub> <sup>P,T</sup> , S <sup>P,T</sup>	Gibbs free energy, formation enthalpy and third law entropy of pure end-members at P and T
H°dehyd <sub>(v)</sub>	Enthalpy of dehydration of smectite in presence of water vapour at 298K, 1 bar
H°vaporisation	Heat of vaporisation of water (= H <sub>f</sub> <sup>°</sup> H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub> - H <sub>f</sub> <sup>°</sup> H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> )
H <sub>f</sub> <sup>°</sup> H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	Standard molal enthalpy of formation of liquid water (= -285.83 kJ/mol)
H <sub>f</sub> <sup>°</sup> H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub>	Standard molal enthalpy of formation of water vapour (= -241.82 kJ/mol)
H <sub>f</sub> <sup>°</sup> zH <sub>2</sub> O <sub>(i)</sub>	298K, 1 bar molal enthalpy of interlayer water in smectite containing z mol interlayer H <sub>2</sub> O
IPIC:	Ionic potential of interlayer cation (= charge/radius)
m <sub>n</sub> H <sub>2</sub> O	Maximum number of moles interlayer water in the fully hydrated state of smectite with n layers of water (O10 basis)
nE :	Number of end-members in a solid-solution
p.f.u.	Per formula unit (O <sub>10</sub> anhydrous oxygen basis)
P:	Pression in bar
qa :	Differential heat of adsorption of water by smectite calculated from the slope of the immersion heat vs amount of water.
R :	Gaz constant
R <sup>+</sup> :	Interlayer cation
S°H <sub>2</sub> O <sub>(i)</sub>	Standard molal entropy of interlayer
Smect.A :	Dehydrated end-member (m = n = 0)
Smect.m <sub>n</sub> H <sub>2</sub> O	Fully hydrated end-member with n water layers
Smect.nw	Smectite with n water layers
T	Temperature in K
W[i -j]	Margules parameter corresponding to the non-ideal interaction between end-members i and j
XM	Molar fraction of component M
zH <sub>2</sub> O	Interlayer water content of smectite (O10 basis)
Δ <sub>s</sub> G <sup>P,T</sup> <sub>m<sub>n</sub></sub> , Δ <sub>s</sub> H <sub>f</sub> <sup>P,T</sup> <sub>m<sub>n</sub></sub> , Δ <sub>s</sub> S <sup>P,T</sup> <sub>m<sub>n</sub></sub> , Δ <sub>s</sub> C <sub>p</sub> m <sub>n</sub> :	variation of the Gibbs free energy, formation enthalpy, third law entropy and heat capacity of pure solids (fully hydrated and dehydrated smectite components) during hydration at P and T
ΔH <sub>f</sub> <sup>°</sup> m <sub>n</sub> H <sub>2</sub> O	Difference per mol H <sub>2</sub> O between the standard molal enthalpy of formation of smectite containing m <sub>n</sub> and m <sub>(n-1)</sub> mol interlayer H <sub>2</sub> O
γ(M)	Activity coefficient of component M

### **Mineral names**

Ab: albite, An: anorthite, And: andalusite, Beid: Beidellite, Chl: chlorite, Dsp: diaspore, Kln: kaolinite

K-Felds: K-feldspar, Mus: muscovite, Mrg: margarite, Pgss and Phlss and Ca-Muss : Na-deficient paragonite and phlogopite (Na = 0.7-0.9) and Ca-muscovite (Ca = 0.4-0.45), Phl: phlogopite, Prh: prehnite, Prl: pyrophyllite, Rect: rectorite, Qtz: quartz, SmecHC: high-charge smectite (R<sup>+</sup> > 0.5), Sap: Saponite

### **Subscript and superscript**

°	Standard state conditions (298K, 1 bar)
IV, VI, XII	Coordination number
(i)	Interlayer
(v)	Water vapour
(l)	Liquid water

Table 2: Properties of the dioctahedral smectite end-members

Number of water layers (nw)	$m_n\text{H}_2\text{O}$	Molar Volume ( $\text{cm}^3$ )	Average density	Basal distance (Å)	mmol $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ dehydrated clay	mg $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ dehydrated clay
3	7	260	1.08	18.5	19.25	350
2	4	210	1.06	15	11	200
1	2	175	1.06	12.5	5.5	100
0	0.7	140	1.5	10	1.95	35

Tab. 4: Margules parameters (in kJ) for dioctahedral and trioctahedral smectites

Interlayer cation	K	Na	Ca	Mg
Smect. $m_0\text{H}_2\text{O}$ – Smect.A	0	0	0	0
Smect. $m_0\text{H}_2\text{O}$ – mica	-5	-5	-5	-5
Smect.A – mica	15	20	20	20
Smect. $m_{1,2 \text{ or } 3}\text{H}_2\text{O}$ – Smect.A	-10	-10	-10	-10
Smect. $m_{1,2 \text{ or } 3}\text{H}_2\text{O}$ – mica	0	0	0	0
Smect.A – mica	15	20	20	20

Tab.3: Standard-state thermodynamic properties of the smectite and mica end-members, and  $\delta H^\circ_{f,mnH_2O}$

	$m_nH_2O$ mol/O10	$H^\circ_f$ kJ/mol	$S^\circ$ J/mol/K	$V^\circ$ cm <sup>3</sup>	K0	K1	K2	K3	$\zeta$
K-beid.A	0.00	-5741.65	250	138.5	625	-4169	-14750667	2172440500	
K-Beid.0w	0.70	-5949.50	278	138.5	634	-4245	-14750667	2172969600	
K-Beid.1w	2.00	-6329.80	360	173	801	-5686	-14750667	2183022500	
K-Beid.2w	4.00	-6910.50	476	207.8	976	-7202	-14750667	2193604500	
K-Beid.3w	7.00	-7780.00	641	256	1239	-9477	-14750667	2209477500	
K-Musc	0.00	-5976.74	293	140.9	651	-3873	-18523200	2742469376	
K-Sap.A	0.00	-5985.96	283	146.7	645	-3801	-14273107	1870375500	
K-Sap.0w	0.70	-6192.86	312	146.7	706	-4331	-14273107	1874079200	
K-Sap.1w	2.00	-6573.11	393	183.4	820	-5317	-14273107	1880957500	
K-Sap.2w	4.00	-7153.81	509	220	995	-6833	-14273107	1891539500	
K-Sap.3w	7.00	-8023.31	674	271.5	1258	-9108	-14273107	1907412500	
K-Phlog	0.00	-6210.39	334	149.8	610	-2084	-21533008	2841040896	
Mg-beid.A	0.00	-5720.20	241	138.5	619	-4107	-14961354	2189341450	
Mg-Beid.0w	0.70	-5932.20	269	138.5	680	-4638	-14961354	2193045150	
Mg-Beid.1w	2.00	-6320.29	350	173	794	-5623	-14961354	2199923450	
Mg-Beid.2w	4.00	-6910.66	468	207.8	969	-7140	-14961354	2210505450	
Mg-Beid.3w	7.00	-7783.03	631	256	1232	-9414	-14961354	2226378450	
Mg-Musc	0.00	-5886.42	251	140.9	632	-4110	-15324920	2198211500	
Mg-Sap.A	0.00	-5963.51	274	146.7	638	-3738	-14483794	1887276450	
Mg-Sap.0w	0.70	-6175.51	301	146.7	699	-4269	-14483794	1890980150	
Mg-Sap.1w	2.00	-6563.60	384	183.4	813	-5255	-14483794	1897858450	
Mg-Sap.2w	4.00	-7153.97	501	220	988	-6771	-14483794	1908440450	
Mg-Sap.3w	7.00	-8026.34	665	271.5	1251	-9045	-14483794	1924313450	
Ca-Beid.A	0.00	-5734.70	243	138.5	610	-4083	-14750667	2172440500	
Ca-Beid.0w	0.70	-5945.00	270	138.5	671	-4614	-14750667	2176144200	
Ca-Beid.1w	2.00	-6331.20	355	173	785	-5599	-14750667	2183022500	
Ca-Beid.2w	4.00	-6919.00	469	207.8	960	-7115	-14750667	2193604500	
Ca-Beid.3w	7.00	-7790.00	633	256	1223	-9390	-14750667	2209477500	
Ca-Musc	0.00	-5941.42	258	140.9	603	-4029	-14622630	2141875000	
Ca-Sap.A	0.00	-5978.01	275	146.7	629	-3714	-14273107	1870375500	
Ca-Sap.0w	0.70	-6188.31	302	146.7	671	-4614	-14750667	2176144200	
Ca-Sap.1w	2.00	-6574.51	388	183.4	804	-5230	-14273107	1880957500	
Ca-Sap.2w	4.00	-7162.31	500	220	979	-6747	-14273107	1891539500	
Ca-Sap.3w	7.00	-8034.31	666	271.5	1242	-9021	-14273107	1907412500	
Na-Beid.A	0.00	-5739.20	255	138.5	638	-4083	-16281882	2422534900	
Na-Beid.0w	0.70	-5949.00	281	138.5	700	-4614	-16281882	2426238600	
Na-Beid.1w	2.00	-6331.00	365	173	814	-5599	-16281882	2433116900	
Na-Beid.2w	4.00	-6914.50	477	207.8	989	-7115	-16281882	2443698900	
Na-Beid.3w	7.00	-7785.50	643	256	1252	-9390	-16281882	2459571900	
Paragonite	0.00	-5944.21	278	132.2	577	-1473	-32214368	5050077184	



*Chapitre I : Stabilité, déshydratation et évolution minéralogique des smectites di- et trioctaédriques en fonction de P, T, et de l'activité d'eau*

Na-Sap.A	0.00	-5982.51	285	146.7	658	-3714	-15804322	2120469900
Na-Sap.0w	0.70	-6192.31	311	146.7	719	-4245	-15804322	2124173600
Na-Sap.1w	2.00	-6574.31	395	183.4	833	-5230	-15804322	2131051900
Na-Sap.2w	4.00	-7157.81	507	220	1008	-6747	-15804322	2141633900
Na-Sap.3w	7.00	-8028.81	673	271.5	1271	-9021	-15804322	2157506900
Na-Phlog	0.00	-6172.87(*)	318(*)	144.5(*)				
			(***)					
Na-montmorillonite(**)	0.00	-5660.46	-5671.00					
Na-montmorillonite(**)	4.18	-6883.27	-6882.64					
Na-montmorillonite(**)	4.77	-7054.87	-7051.50					
Na-montmorillonite(**)	5.44	-7250.73	-7247.02					

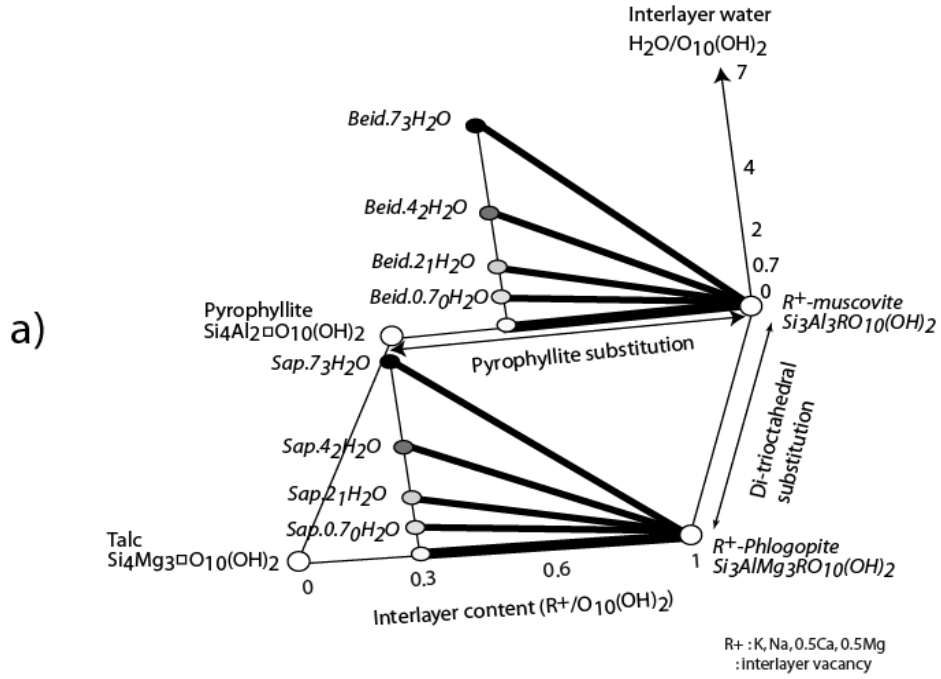
The values in italics are from the thermodynamic database of Theriak-Domino. (\*) values from Holland and Powell (1998)

(\*\*) Na-montmorillonite of composition  $(\text{Si}_{3.7}\text{Al}_{0.39})^{\text{IV}}(\text{Al}_{1.59}\text{Mg}_{0.23}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Fe}^{3+}_{0.18})^{\text{VI}}(\text{K}_{0.03}\text{Ca}_{0.01}\text{Na}_{0.44})\text{O}_{10}(\text{OH}).z\text{H}_2\text{O}$ .

(\*\*\*) Values of  $H^\circ_f$  measured by Gailhanou (2005).

$$Cp(T) = K0 + \frac{K1}{\sqrt{T}} + \frac{K2}{T^2} + \frac{K3}{T^3}$$

Fig. 1: Schematic representation of the solid solution models. (a): the thick lines show the ranges of composition covered by the trioctahedral and dioctahedral solid-solution models and the end-member compositions are in italic. (b): dehydration model of smectite with temperature or water activity. The water content of the end-members is shown by the circles on the lower horizontal axis. The continuous and dashed lines indicate the stable and metastable parts of the four solid solutions between  $\text{Smect}_{m_n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Smect.A}$ . The ranges of interlayer water content for the smect.0w to 3w are indicated by  $z_0\text{H}_2\text{O}$  to  $z_3\text{H}_2\text{O}$ . The transitions from nw to (n-1)w occur at discrete temperatures or  $a\text{H}_2\text{O}$  and they are shown by the horizontal arrows.



b)

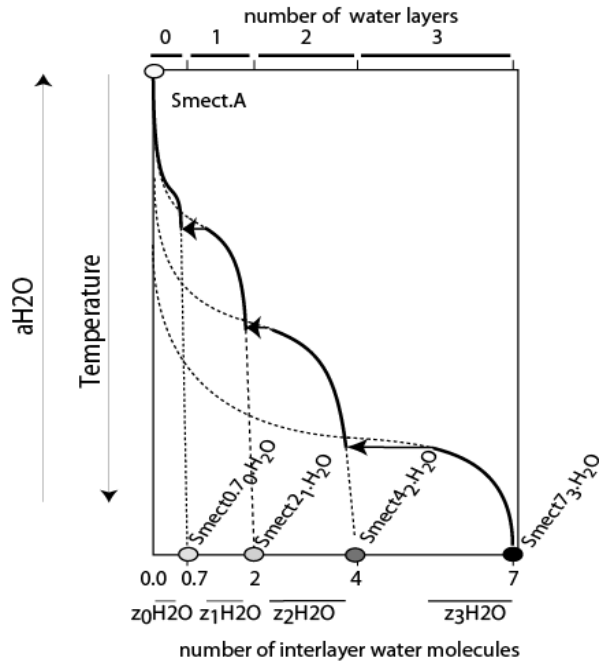


Figure 2: Water activity at the transition from  $n$  to  $(n-1)$  water layers in smectite ( $n \geq 1$ ) calculated as a function of  $\delta H^\circ_{fm_nH_2O}$  at 25°C, 1bar with equilibrium 5 to 7 (dashed curve). The gray and black symbols show the water activity of the 3w  $\rightarrow$  2w and 2w  $\rightarrow$  1w transitions observed by Moore and Hower (1986) (MH86), Michot et al. (2005) (M05), Keren and Shainberg (1975) (KS75), Ferrage et al. (2005) (F05), Dios Cancela et al. (1997) (D97) and Cases et al. (1997) (C97). The circles, squares and diamonds stand for Na-, Mg- and Ca-smectite, respectively.

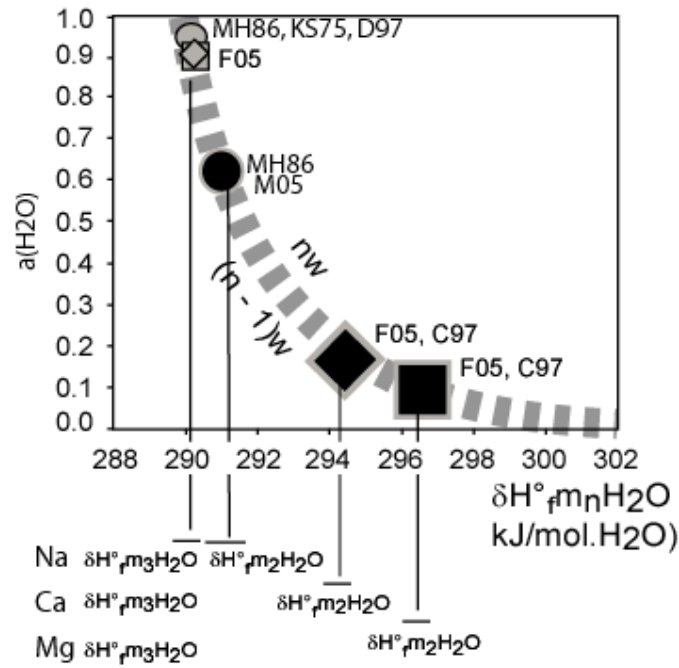


Fig. 3: Phase relations in the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  proposed at high temperature by Loucks (1991) (thick lines, no quantitative scale) and interpreted at low temperature (thin line) from the composition of clay (circles) inferred from the experiments of Aja (1991) and Aja et al. (1991) (compilation from Aja et al., 1991). The arrows indicate the composition of possible I/S phases.

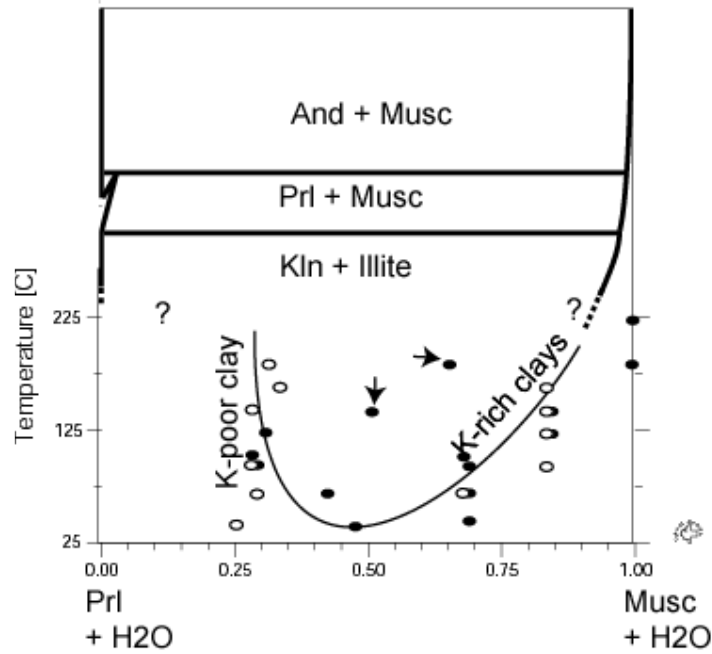


Fig. 4 : Evolution of the estimated values of  $\delta H^\circ_{fmH_2O}$  as a function of smectite hydration (a) or ionic potential of interlayer cation (b). The thin dashed lines in b) are hand fits of the  $\delta H^\circ_{fmH_2O}$  estimated for the different interlayer cations with  $n = 0, 1, 2$  or  $3$ . The black symbols show the values of Ransom and Helgeson (1994) ( $n = 2$ ). The horizontal dashed lines show the formation enthalpy of free water.

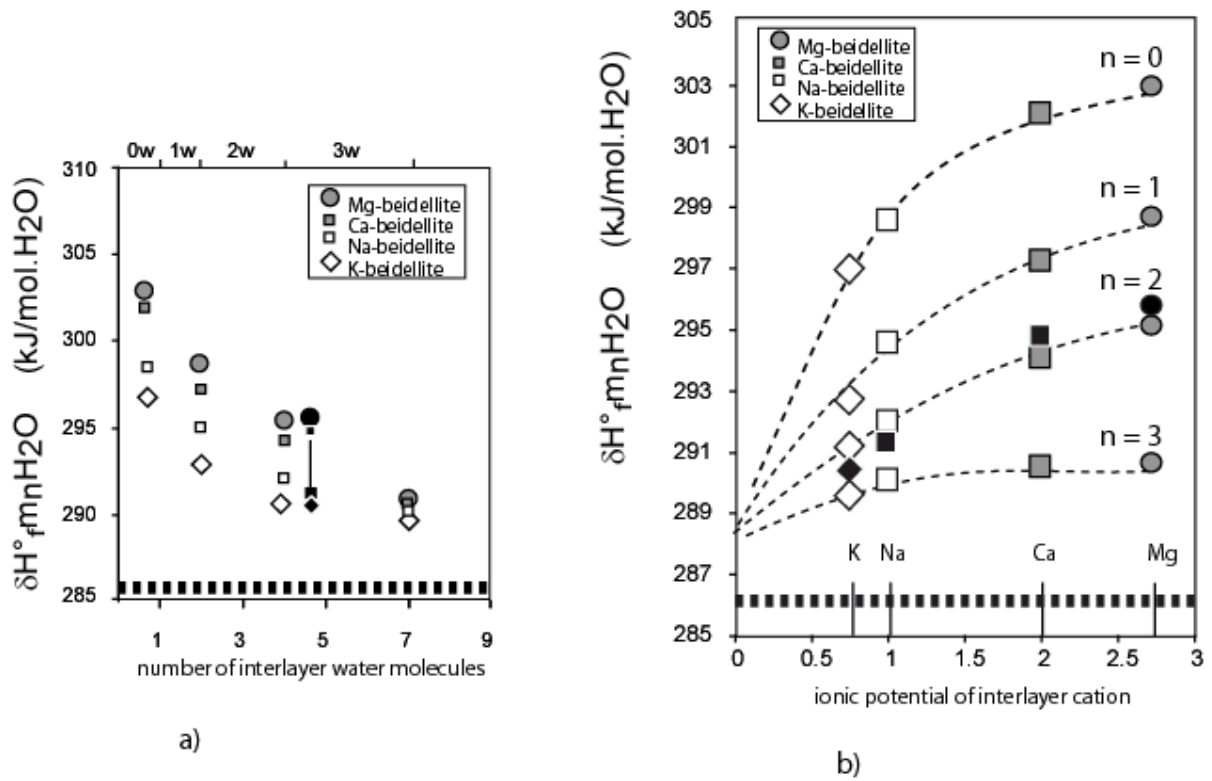


Figure 5: Plot of the number of moles of interlayer  $H_2O$  measured by Bérend et al. (1995) and Cases et al. (1997) at  $a_{H_2O} = 1$  (white box) and  $a_{H_2O} = 0.5$  (gray boxes) and values calculated in the present study (dashed lines). All values measured and calculated at  $25^\circ C$ , 1bar.

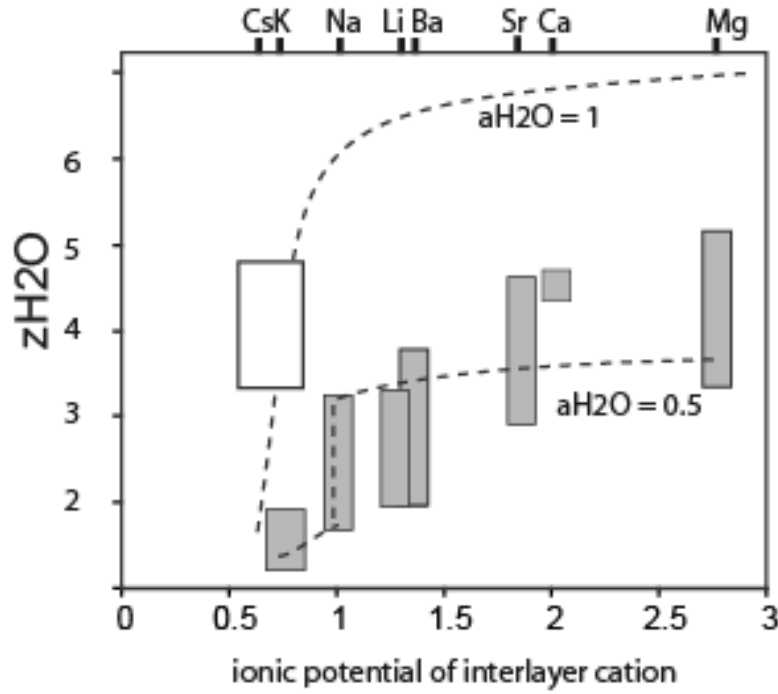


Fig. 5

Fig. 6: Comparison of the calculated (1 bar, 25°C) and experimentally derived basal spacing (a to d) or hydration (e to g) of beidellite as a function of  $a_{H_2O}$ . The open and closed symbols in a) to d) show adsorption and desorption experiments, respectively.

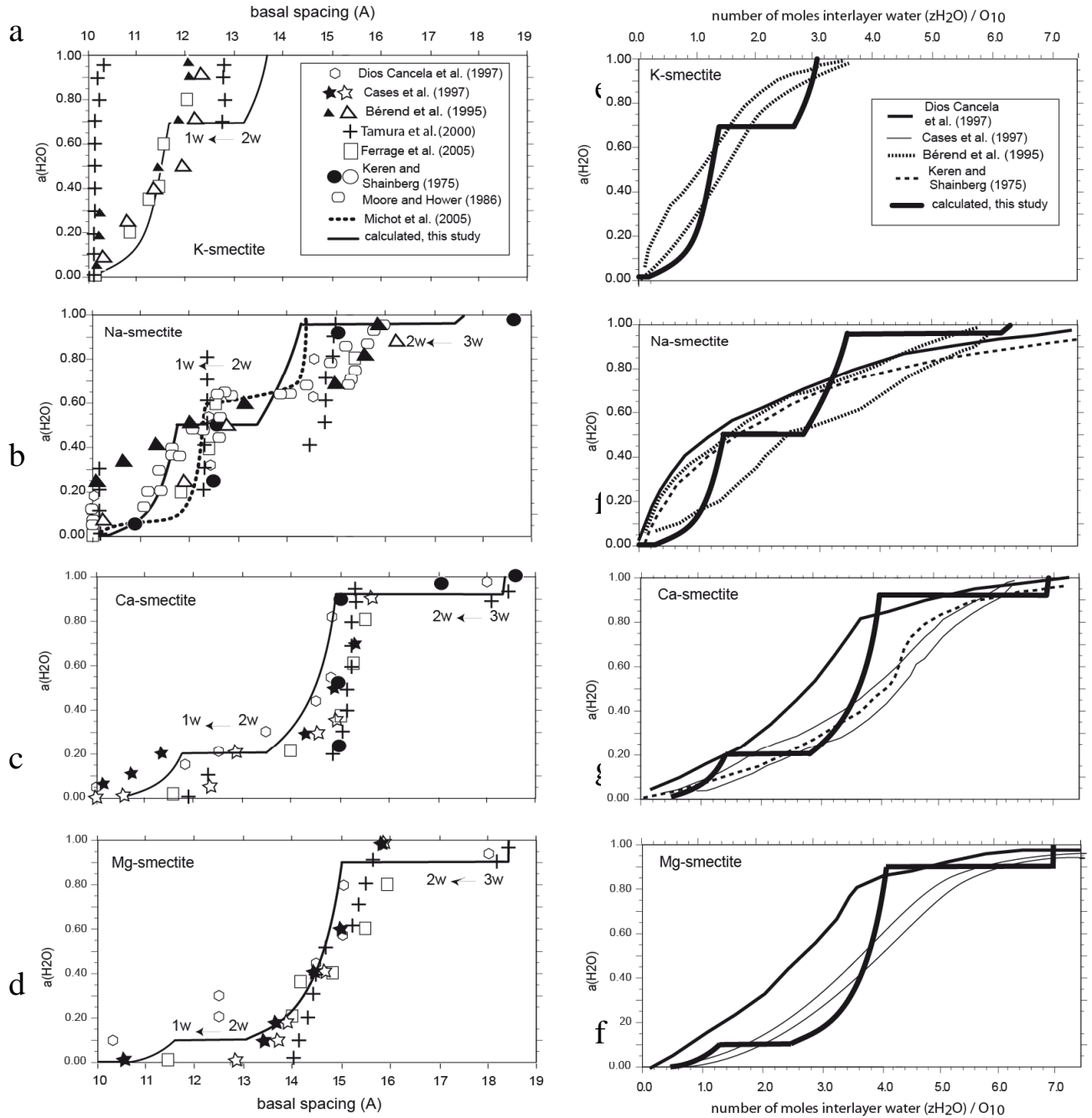


Figure 7 : Calculated water content and basal spacing of K-, Na-, Ca- and Mg-Beidellite as a function of temperature at 1 kbar (a) and 1 bar (b),  $a_{H_2O} = 1$ . The dashed line in b) shows the evolution of basal distance with temperature of Ca-smectite measured by Bala et al. (2000)

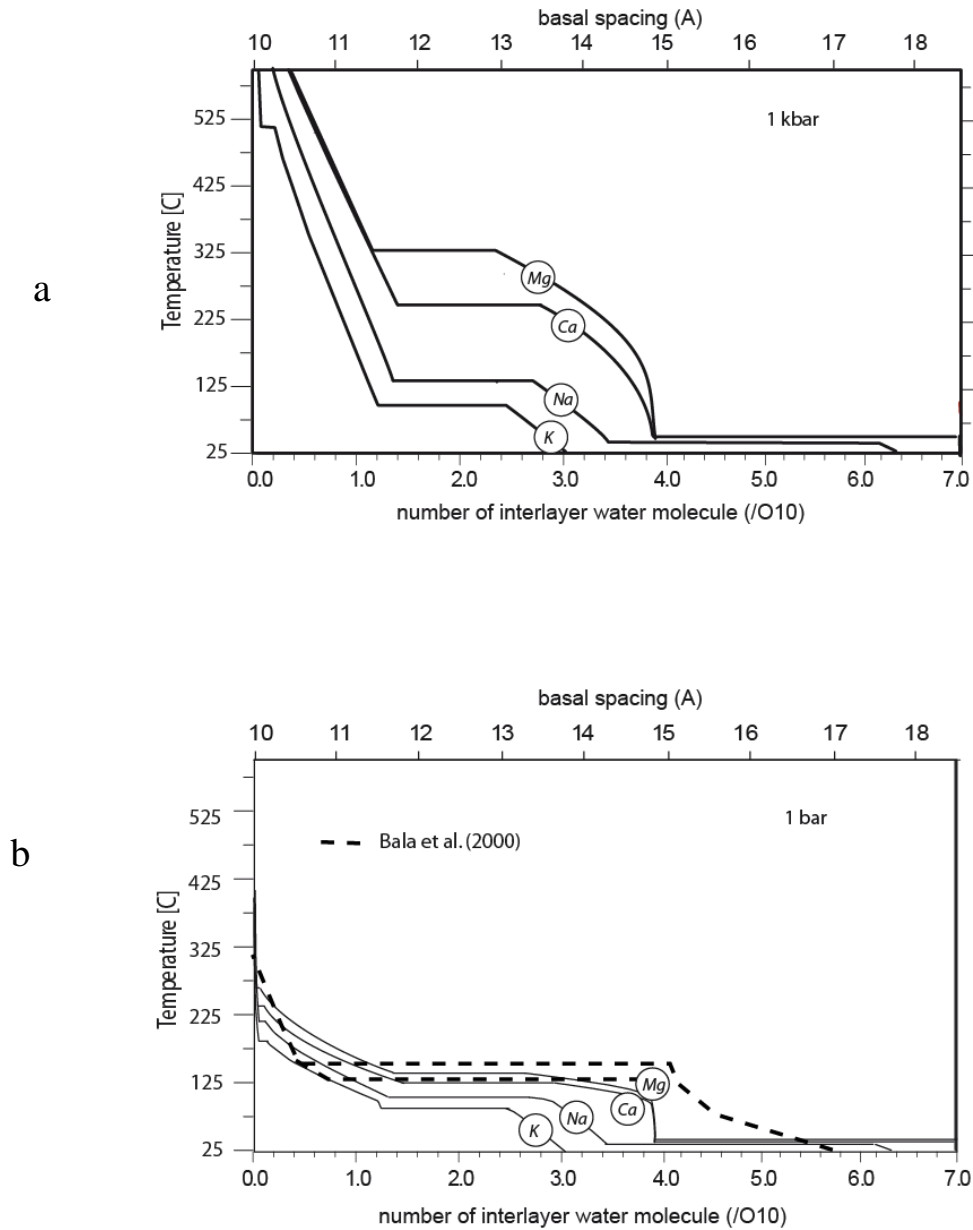




Figure 8: P-T conditions of Na and K-smectite dehydration and with pressure and temperature. The symbols show the P-T conditions of the first (2w  $\rightarrow$  1w) and second (1w  $\rightarrow$  0w) dehydrations measured by Koester van Gross and Guggenheim (1984) for Na- (filled circles) and K-montmorillonite (open circles). The heavy lines are the transitions beidellite.nw  $\rightarrow$  beidellite.(n-1)w calculated using thermodynamic data listed in Tab. 3 and 4 for K- (dashed line) and Na-beidellite (continuous line). The thin lines are the stable reactions limiting the high temperature stability field of Na-beidellite.1w and  $P_{gss}$  (continuous lines) in presence of water: Na-Beid.1w  $\rightarrow$   $P_{gss}$  + And + Qtz + H<sub>2</sub>O (1) and  $P_{gss}$   $\rightarrow$  And + Qtz + Ab + H<sub>2</sub>O (2) and K-illite (dashed line): Illite  $\rightarrow$  And + KFelds + Qtz + H<sub>2</sub>O (3)

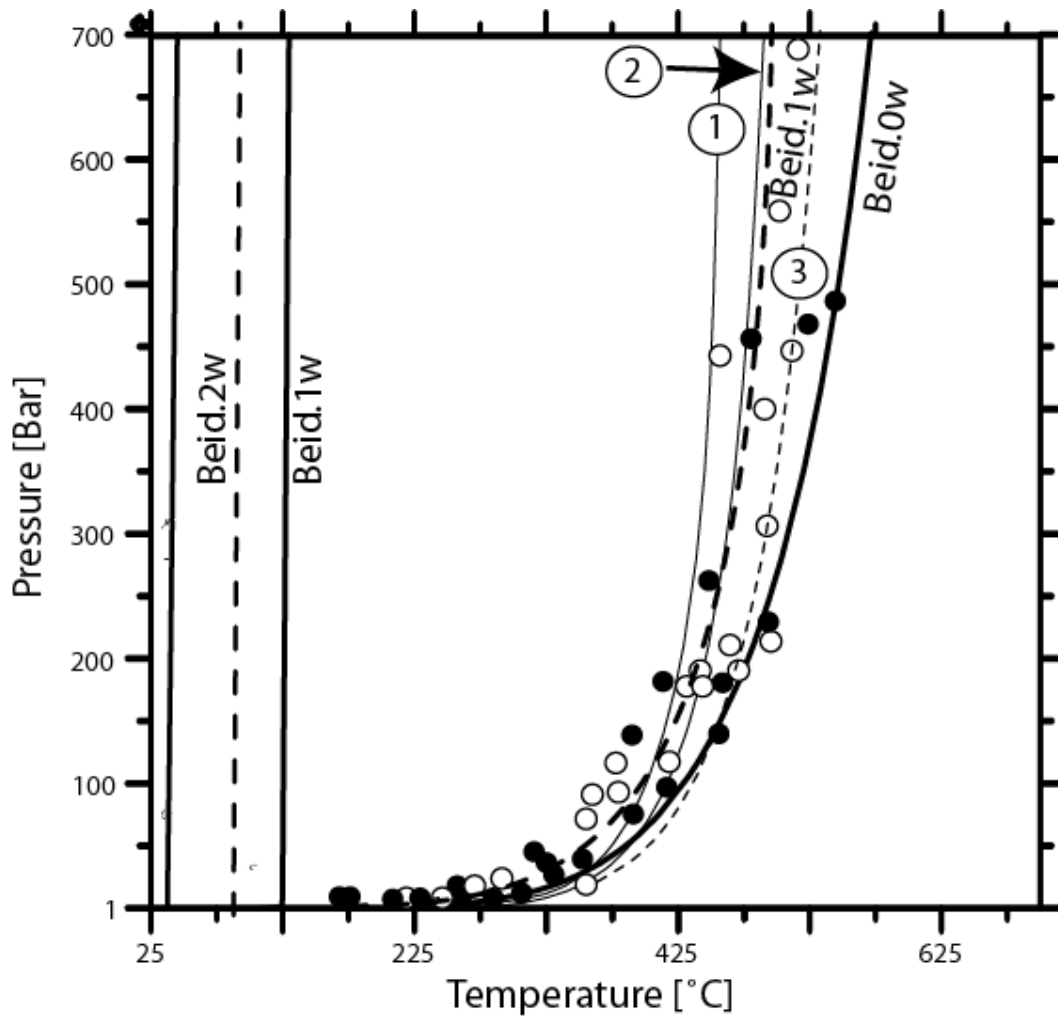


Fig. 9: Conditions of the transition from  $n$  to  $(n-1)$  water layers in smectite calculated with equilibria (5 to 7 given in the text) as a function of  $\delta H^\circ_{fmH_2O}$ . The continuous line shows the equilibrium temperature at 5 kbar and  $a_{H_2O} = 1$  (scale on the right hand side), and the dashed curve shows  $a(H_2O)$  at ambient  $T$  and  $P$  (scale on the left hand side, see Fig. 2). The small symbols show the temperature (5 kbar experiments) derived from experiments by Huang et al. (1994) (H94) and Wu et al. (1997) (W97). The circles, squares and diamonds stand for Na-, Mg- and Ca-smectite, respectively. Gray and black symbols correspond to the  $3w \rightarrow 2w$  and  $2w \rightarrow 1w$  transitions, respectively.

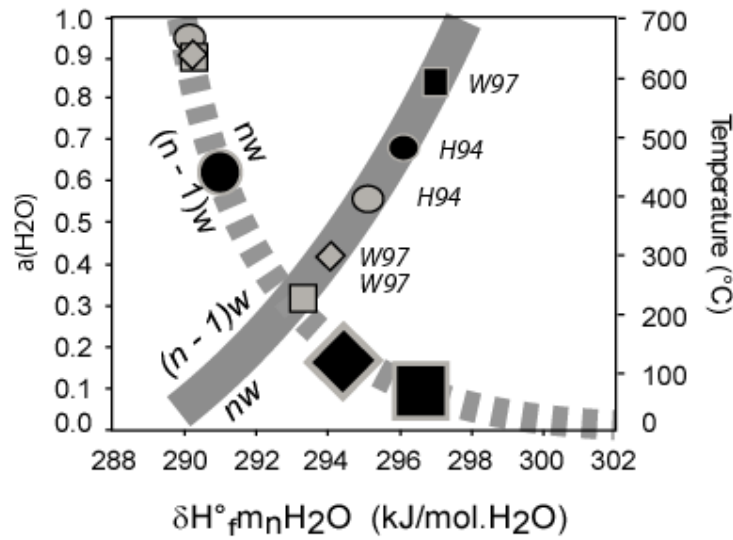


Fig. 10: Composition-temperature phase diagrams calculated with the thermodynamic data listed in Tabs. 2 and 3, along the pyrophyllite-muscovite (a), -paragonite (b), Ca-muscovite (c) and Mg-muscovite (d) binaries. The continuous lines show the limits of the stability fields, and the dashed lines show the interlayer water content (the numbers of moles  $H_2O$  per  $O_{10}(OH)_2$  are in italics). High-charge smectite (SmectHc), Muscovite (Musc), andalusite (And), quartz (Qtz), Beidellite (Beid), Paragonite (Pg), pyrophyllite (Prl). The circles in a) show the composition of clay inferred from the experiments of Aja (1991) and Aja et al. (1991) (see Fig. 3)

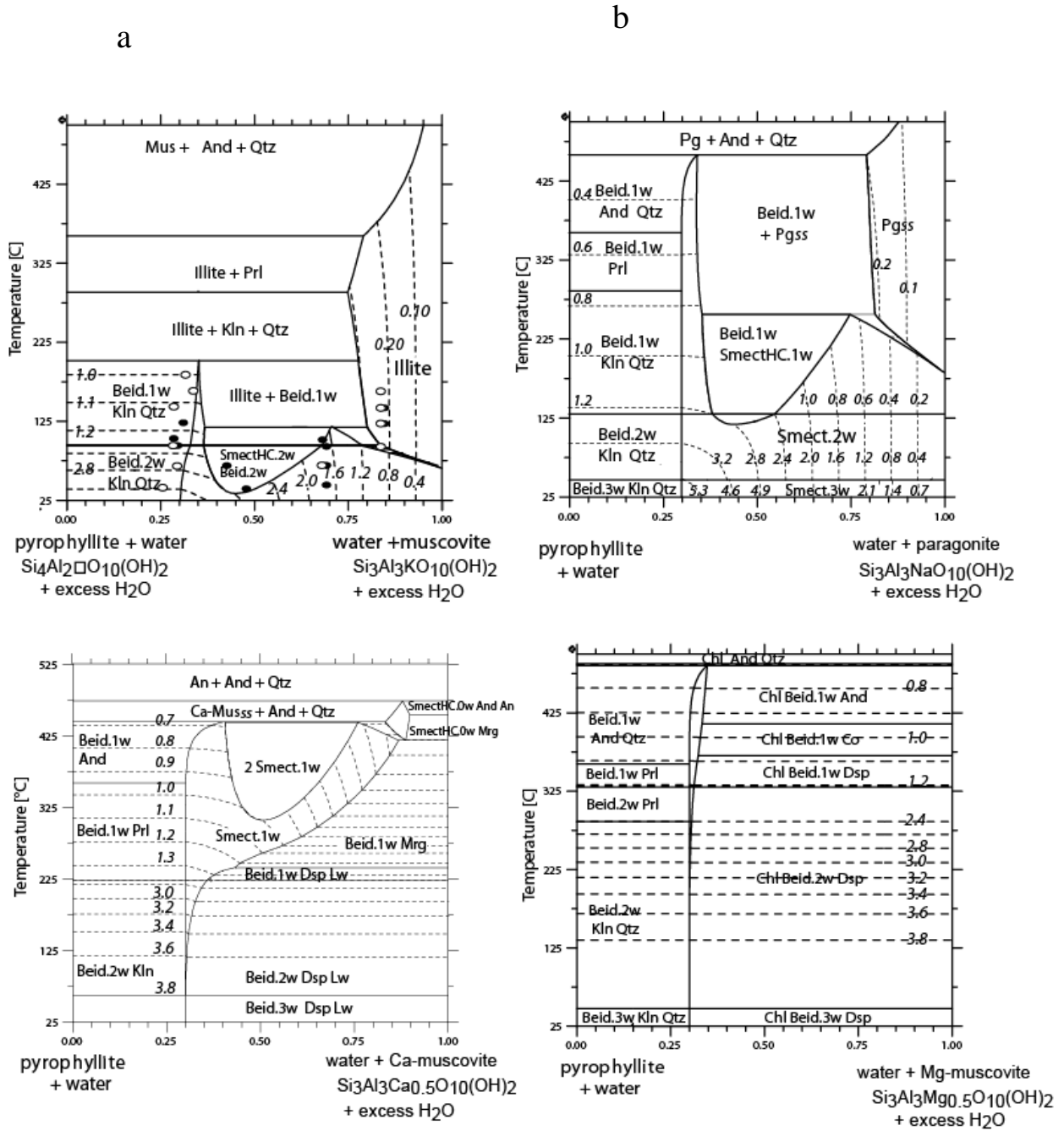


Figure 11: Experimental constraints and calculated phase relations of smectite, vermiculite and mica in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (a and b) and  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  chemical systems (c). The phase relations are calculated by energy minimizing using a bulk composition corresponding to a mixture of 2\*paragonite + kaolinite (a), glaucophane  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_2$  (b) and wairakite  $\text{Ca}_1\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_4$  (c) with water in excess. The open, gray and black symbols in a) show the growth of beidellite, beidellite/Pgss mixed layers, and paragonite + pyrophyllite, respectively. The symbols with continuous outline in (b) are experiments conducted by Carman and Gibert (1983) with glaucophane-bearing starting material, those with dashed outline are synthesis experiments using gels free of glaucophane seeds. The continuous and dashed lines show the Gln-Smect-Qtz-Ab equilibrium calculated with the standard-state properties of glaucophane from Evans (1990) and Holland and Powell (1998), respectively. The phase relations in c) were calculated without lawsonite and zoisite. In the presence of these phases, the bracketed equilibrium  $\text{Ca-beidellite} + \text{prehnite} + \text{quartz} = \text{wairakite}$  (thick line) is metastable and the prehnite + beidellite stability field is shown by the gray area.

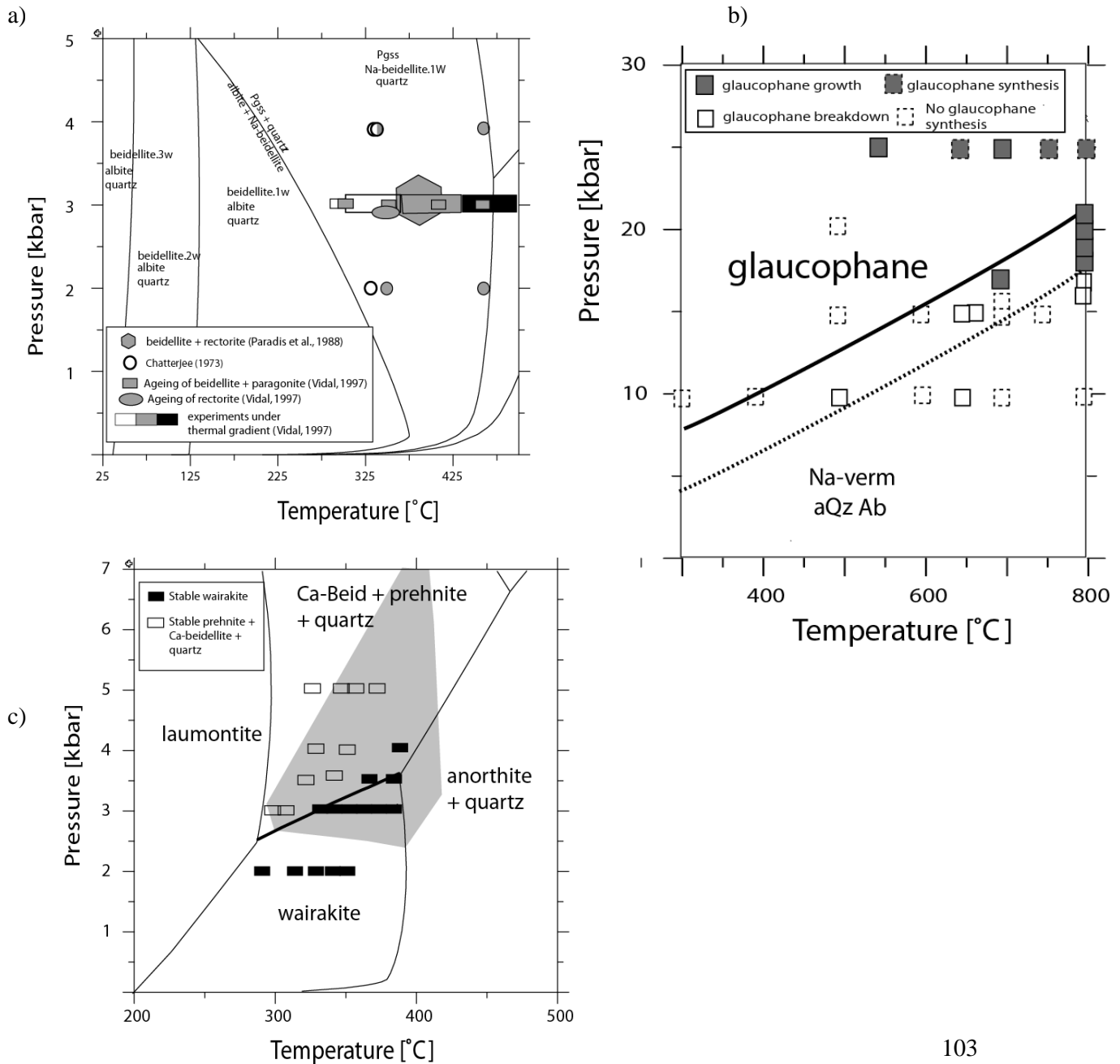


Fig. 12 : Composition-Temperature phase diagrams along the Na-beidellite – Na-saponite binary (a) from Yamada et al. (1999) and (b) calculated at 1 kbar by energy minimizing with the Na-clay data and models of the present study (the phases in proportion less than 5 mol % were omitted). The dashed horizontal lines show the upper thermal stability of saponite + beidellite, the dotted lines show the transition from beidellite to saponite, and the square shows rectorite.

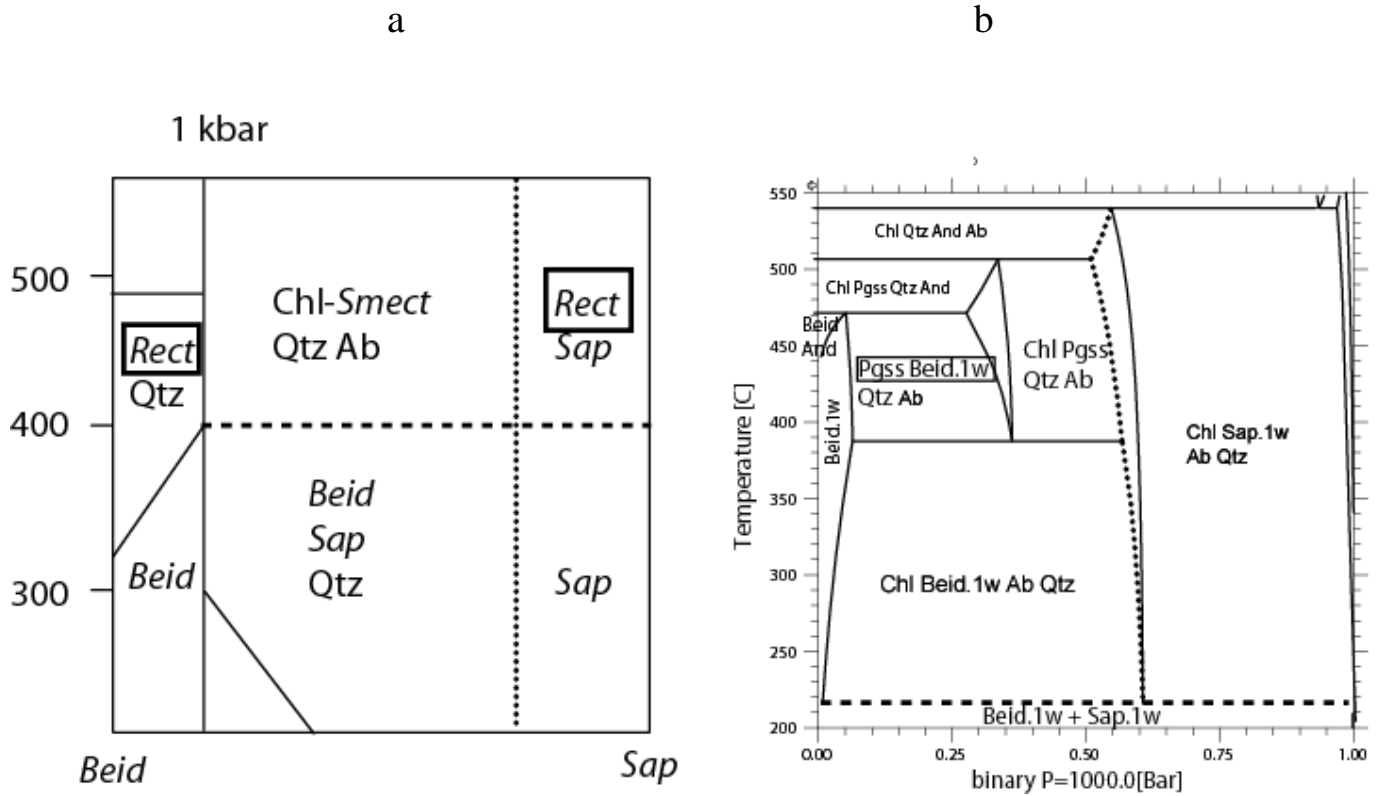
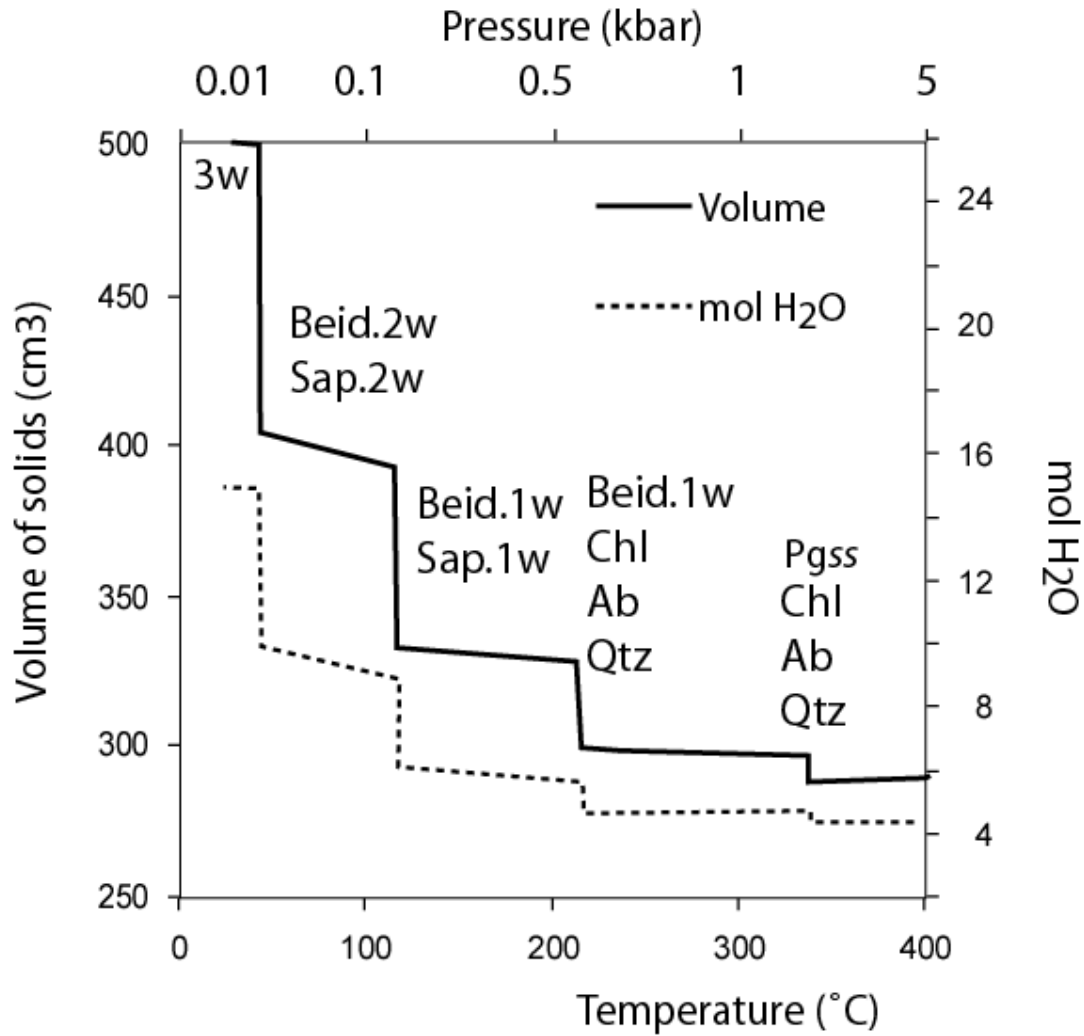


Fig. 13: Evolution of the water content (dashed line) of clay and total volume of solids (continuous line) as a function of temperature and pressure, calculated by energy minimizing for a (1 mol Na-Beidellite + 1 mol Na-saponite) bulk composition. The water content includes both structural and interlayer water.





## **Chapitre II : Un modèle thermodynamique unique pour les phyllosilicates dioctaédriques alumineux prenant en compte l'hydratation des minéraux argileux : implications sur les estimations thermobarométriques.**

Le présent chapitre comporte également un article en anglais.

### **1. ARTICLE #2: DEHYDRATION OF DIOCTAHEDRAL ALUMINOUS PHYLLOSILICATES: THERMODYNAMIC MODELING AND IMPLICATIONS FOR THERMOBAROMETRIC ESTIMATES**

Résumé de l'article #2, en français :

Les estimations thermobarométriques dans les roches métamorphiques de basse température ont des applications industrielles et pétrologiques. Dans les roches de moyen à haut degré métamorphiques, la température et la pression de cristallisation des minéraux sont généralement estimées à partir de la composition des minéraux qu'elles contiennent. Il existe pour les argiles dioctaédriques des thermomètres empiriques basés sur leur composition (Cathelineau, 1988 ; Battaglia, 2004), mais ceux-ci sont limités (De Caritat et al., 1993; Essene et Peacor, 1995; Lopez-Munguira et al, 2002).

Nous proposons dans ce travail de traiter les variations de composition et d'hydratation des minéraux argileux observées dès les premiers stades de la diagenèse avec une approche thermodynamique issue des techniques utilisées pour caractériser les conditions de cristallisation des roches métamorphiques dépassant l'anchizone. Nous nous sommes basés pour ce faire sur le modèle thermodynamique des phengites établi par Parra et al. (2002), que nous avons modifié de façon à pouvoir l'étendre aux argiles, notamment en prenant compte leur hydratation. Nous



fournissons un modèle thermodynamique unique commun à tous les phyllosilicates dioctaédriques alumineux, incluant les smectites, illites, interstratifiés illites / smectites et les phengites. Ce modèle a été calibré pour reproduire au mieux un jeu de données incluant des résultats expérimentaux de déshydratation des argiles, de cristallisation des phengites, ainsi que des mesures de composition d'argiles en puits de forage et des estimations thermobarométriques du milieu naturel issues de la littérature.

Notre nouveau modèle thermodynamique reproduit fidèlement les conditions de cristallisation des phyllosilicates en équilibre avec le quartz et l'eau depuis les conditions de diagenèse précoce aux conditions de UHP et UHT. Il permet de calculer l'état d'hydratation de ces minéraux en fonction de la pression, de la température et de l'activité d'eau. Il peut être utilisé directement pour obtenir rapidement une information thermobarométrique pertinente, bien que l'état d'hydratation calculé pour les smectites calciques ne corresponde pas aux résultats expérimentaux. Nous montrons de plus que prendre en compte l'hydratation des illites et phengites de basse température permet de lever l'ambiguïté pesant sur l'estimation des conditions P-T de cristallisation de ces phases.

DEHYDRATION OF DIOCTAHEDRAL ALUMINOUS PHYLLOSILICATES:  
THERMODYNAMIC MODELING AND IMPLICATIONS FOR THERMOBAROMETRIC  
ESTIMATES

Benoît Dubacq\* (1), Olivier Vidal (1) and Vincent De Andrade (2)

(1) CNRS, Université Joseph Fourier Grenoble, LGCA, 1381 rue de la piscine, BP 53  
38041, Grenoble Cedex France

(2) European Synchrotron Radiation Facility, 6, rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble, France

\*Corresponding author: Present address:

University of Cambridge, Dept. Earth Sciences,  
Downing Street, Cambridge  
CB2 3EQ, United Kingdom  
E-mail: BD298@cam.ac.uk  
Phone + 44 (0)1223 333485  
Fax + 44 (0)1223 333450

Article accepted in *Contribution to Mineralogy and Petrology*, DOI: 10.1007/s00410-009-0421-6

**Abstract**

We propose a solid solution model for dioctahedral aluminous phyllosilicates accounting for the main compositional variations, including hydration, observed in natural smectites, interlayered illite/smectite, illites, and phengites from diagenetic to high-grade metamorphic conditions. The suggested formalism involves dehydrated micas and hydrated pyrophyllite-like thermodynamic end-members. With these end-members, the equilibrium conditions of quartz + water + K-bearing mica-like phyllosilicates of fixed 2:1 composition are represented by a line in P-T space along which the interlayer water content varies. The relevant thermodynamic properties required for the calculation of equilibrium conditions were derived using a set of 250 natural data of known maximal temperature and pressure conditions, which covers a range between 25°C and few MPa to 800°C and 5 GPa. The temperatures calculated at fixed pressure with our model are in fair agreement with those reported in the literature for the 250 natural data. At low temperature and pressure, the amount of interlayer water in K-deficient phengite and illite is predicted to reach 100% of the apparent vacancies, which is consistent with previous values reported in the literature.

Although the amount of interlayer water is predicted to decrease with pressure and temperature, it is calculated to be significant in K-deficient phengite from LT-HP pelites metamorphosed at about 350°C, 10 kbar. The presence of molecular water in the interlayer site of such phengites has been confirmed by FTIR mapping. Its implications for P-T estimates are discussed.

## **Keywords**

Thermodynamics; clay minerals; hydration; thermobarometry; phengites; solid solution

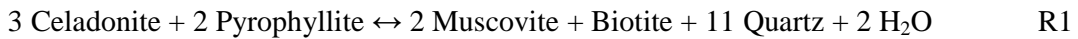
## **1.1. Introduction**

Estimating conditions of temperature (T) and pressure (P) of crystallization of minerals in low grade metamorphic rocks is a fundamental issue to constrain the geodynamics of shallow-depth processes. Thermometric estimates in rocks affected by early diagenesis to incipient metamorphism have also important industrial applications, e.g. in the field of petroleum research. Such estimates classically rely on XRD characterization of the clay fraction. With increasing T, the clay mineralogy evolves from smectite-dominant to illite/smectite mixed layers (I/S), illite and finally mica-dominant assemblages. Several empirical thermometers based on variations in the composition of low-temperature phyllosilicates associated with increasing T have been proposed (e.g. Cathelineau, 1988a and 1988b; Battaglia, 2004). However, the validity of such thermometers has been criticized (De Caritat et al., 1993; Essene and Peacor, 1995; Lopez-Munguira et al, 2002), and their use is limited because the composition of phyllosilicates is not only controlled by T, but also by the bulk rock composition. The use of thermodynamic approaches can overcome this problem, but it is still limited by the lack of well-constrained and reliable thermodynamic data and solid solution models for smectite and illite. Vidal et al. (2009) proposed a solid solution model that encompasses dioctahedral smectite, illite and mica, and they showed with an energy minimizing approach that the composition of these minerals (including hydration) changes with T, P and rock composition. However, they restricted their study to idealised compositions free of celadonite and iron-bearing components. In the present study, we propose an extension of the previous model in order to calculate the T-hydration relationships of smectite, illite, illite-smectite interlayered minerals (I/S) and mica using multi-equilibrium thermobarometry. The thermodynamics of the solid solution is calibrated and tested with about 250 natural data from early diagenesis conditions to contact metamorphism and ultra-high-pressure conditions.

## **1.2. Toward a modelling of the compositional variation of dioctahedral mica, illite and smectite with temperature**

The compositional variability of phengite in metamorphic rocks has been the subject of numerous studies (Guidotti and Sassi, 1998; Parra et al., 2002 and references herein). Several substitutions have been identified: Tschermak (TK:  $\text{Si}^{\text{IV}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})^{\text{VI}} = \text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}$ ), paragonite (P:  $\text{K}^{\text{XII}} = \text{Na}^{\text{XII}}$ ), Fe-Mg, di/trioctahedral (DT:  $\square^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{VI}} = 3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})^{\text{VI}}$ ), ferrimuscovite ( $\text{Fe}_3: \text{Al}^{\text{VI}} = \text{Fe}^{3+}$ ) and pyrophyllite (P:  $(\text{Na}, \text{K})^{\text{XII}}\text{Al}^{\text{IV}} = \square^{\text{XII}}\text{Si}^{\text{IV}}$ ).

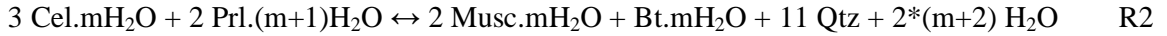
A common evolution with decreasing T of low-temperature (LT) dioctahedral micas is a decrease of their interlayer content (IC, excluding interlayer water) and an increase of their Si-content. It has been observed in LT and high pressure (HP) phengite (Agard et al., 2000; 2001; Parra et al., 2002) and in low-pressure (LP) illite (Bishop and Bird, 1987; Cathelineau, 1988a; Arkai et al., 2003; Battaglia, 2004). The same evolution of composition is associated to the ubiquitous sequence of smectite illitization and mica crystallization observed in low grade pelites (Fig. 1 and 2): smectite  $\rightarrow$  I/S  $\rightarrow$  illite  $\rightarrow$  mica. This is illustrated in Fig. 2, which shows the composition of aluminous smectites, illites and I/S as a function of T measured in-situ in drilling wells. Clear trends are outlined by the variations of Si-content and IC with T, which can be described in terms of a substitution between muscovite + celadonite and pyrophyllite when neglecting interlayer water. From such considerations, Hower and Mowatt (1966), Aagaard and Helgeson (1983) and Giggenbach (1984) modelled dioctahedral smectites as intermediate members of a solid-solution between muscovite-celadonite and pyrophyllite. With the further consideration of the biotite end-member, a general equilibrium similar to that proposed by Vidal et al. (2001) for chlorite can be written for a K-bearing mica-like phase in equilibrium with quartz and water :



where celadonite, pyrophyllite, muscovite and biotite are solid solution components of the mica-like phase. With increasing T, R1 is shifted towards the right (HT) hand side, which means that the proportion of the (muscovite + biotite) components increases with T relatively to the (celadonite + pyrophyllite) components. Therefore, at constant biotite to celadonite proportions, as it is roughly the case of the analyses used to compute Fig. 2, the proportion of the pyrophyllite component in mica-like phases in equilibrium with quartz and water increases with lowering T, in agreement with the trends observed in Fig. 2. Equilibrium R1 pertains for K-bearing mica-like

phase whose composition can be described as a solid-solution between celadonite, pyrophyllite, muscovite and biotite end-members. This is possibly the case of mica with IC > 0.9, which contains a limited amount of pyrophyllite component, but not of smectite. Indeed, modelling smectite as a solid solution between dehydrated mica and pyrophyllite end-members is not consistent with the wide miscibility gap between pyrophyllite and mica, which implies that phases of composition intermediate between pyrophyllite and muscovite (smectite, illite) are less stable than a mechanical mixing of pyrophyllite and muscovite (Lippman, 1982; Essene, 1982 and 1989; Essene and Peacor, 1995). Moreover, smectite and to a lower instance illite contain interlayer water (Loucks, 1991; Slonimskaya et al., 1986; Butler and Frost, 2006). The consideration of hydrated mica and pyrophyllite end-members is thus required to fully describe their composition. Vidal et al. (2009) have shown that the incorporation of hydrated components stabilizes mica-like phases with Si-Al-(Fe+Mg)-K content intermediate between that of mica and pyrophyllite compared to the mechanical mixing of these end-members.

In the case of non-expandable illite, the maximal amount of interlayer water is constrained by the amount of interlayer sites free of cation (= 1 – IC) (Drits and MacCarty, 2007). In contrast, swelling minerals such as smectite can incorporate several layers of molecular water in additional interlayer sites (m). A general expression defining the amount of interlayer water in illite and smectite can be defined as  $H_2O_{\text{interlayer}} = (1 - IC + m)$  (m = 0 for illite, and  $m \leq 7$  for smectite, see below). A reaction similar to R1 but involving theoretical hydrated mica and pyrophyllite end-members can be written:



The higher water content in hydrated pyrophyllite compared to hydrated mica end-members is due to the presence of one H<sub>2</sub>O in the cation-free interlayer site (IC = 0). The equilibrium R2 can be used to quantify the proportions of the hydrated end-members in smectite or illite in equilibrium with quartz and water at given P and T conditions. The equilibrium constant of (R2) reads:

$$K_{R2} = \frac{a_{\text{Musc.mH}_2\text{O}}^2 * a_{\text{Bt.mH}_2\text{O}} * a_{\text{H}_2\text{O}}^{(2m+4)}}{a_{\text{MgCel.mH}_2\text{O}}^3 * a_{\text{Prl}(m+1)\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (1)$$

Since the number of H<sub>2</sub>O molecules in all mica end-members is the same,  $\frac{a_{\text{Musc.mH}_2\text{O}}^2 * a_{\text{Bt.mH}_2\text{O}}}{a_{\text{MgCel.mH}_2\text{O}}^3} = \frac{a_{\text{Musc}}^2 * a_{\text{Bt}}}{a_{\text{MgCel}}^3}$  and  $K_{R2}$  simplifies as:

$$K_{R2} = K_{R1} \frac{aH_2O^{(2m+4)} \cdot aPr l}{aPr l(m+1)H_2O^2} \quad (2)$$

The condition of equilibrium R2 is therefore written as follows:

$$0 = \Delta G^{\circ,P,T}_{R2} + RT \ln \left( K_{R1} \frac{aH_2O^{(2m+4)} \cdot aPr l}{aPr l(m+1)H_2O^2} \right) \quad (3)$$

where  $\Delta G^{\circ,P,T}_{R2}$  is the Gibbs free energy of reaction R2 at P and T (pure end-members are used as standard-state). A further simplification follows the assumption that the energetic contribution of interlayer water in K-clay is independent of the composition of the 2:1 layer (Ransom and Helgeson, 1994; Vidal et al., 2009), so that the difference of the Gibbs free energies of formations  $G^{\circ, 298K, 1b}_{f \text{ mica}} - G^{\circ, 298K, 1b}_{f \text{ mica.mH}_2\text{O}}$  is the same for all mica end-members. It follows that:

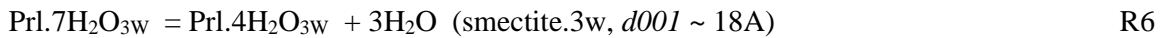
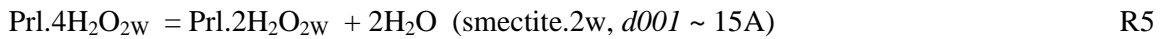
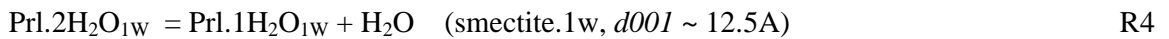
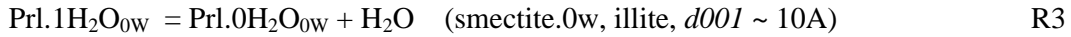
$$\Delta G^{\circ,P,T}_{R2} = \Delta G^{\circ,P,T}_{R1} + (G^{\circ,P,T}_{f \text{ Prl}(m+1)H_2O} - G^{\circ,P,T}_{f \text{ Prl}}) + (2m + 4)G^{\circ,P,T}_{H_2O} \quad (4)$$

The relation (4) indicates that the equilibrium T of mica and clay with (m + 1 - IC) interlayer H<sub>2</sub>O in presence of quartz and water depends on the standard state properties and activities of the *dehydrated* mica and pyrophyllite end-members, and the *hydrated* pyrophyllite end-member. The relations (2) and (3) show that the Prl(m+1)H<sub>2</sub>O component is expected to increase in mica, illite and smectite, with decreasing T. This corresponds to an increase of Si and interlayer water, and a decrease of IC, in agreement with the trends depicted in Fig. 2.

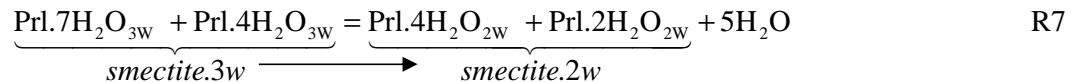
The reaction R2 pertains for smectite, illite or mica in equilibrium with quartz and water. It is emphasized that although the composition of these phases is clearly different, the ratio of their end-member proportions can be identical. Therefore, identical activity products can be obtained for contrasted mica-like phase compositions, and the condition of equilibrium (3) can be achieved at the same P and T conditions for e.g. smectite and illite with different Si:Al:(Fe+Mg):K contents. It follows that  $K_{R2}$  from illite and smectite in I/S mixed layer should be identical, and that  $K_{R2}$  calculated from the bulk analysis of I/S can be used through equilibrium (3) for thermometric estimates. Similarly, K-bearing mica-like minerals crystallizing at the same T, P and aH<sub>2</sub>O in rocks of different composition might have different compositions, but they will lead to identical values of  $K_{R2}$ .

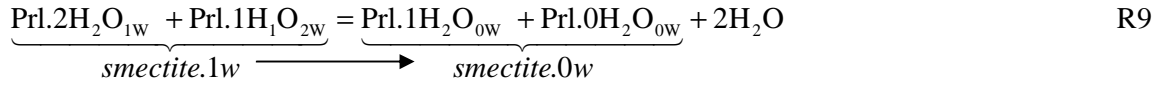
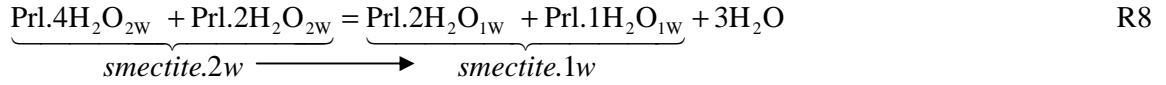
### 1.3. Thermodynamic modelling of clay hydration, interlayer site repartition and water content

Experimental data have shown that the volume vs. T or aH<sub>2</sub>O dehydration curves of smectites are step functions. This peculiar shape results from the combination of two different processes occurring during dehydration (Moore and Hower, 1986; Wu et al., 1997, Bala et al., 2000; Michot et al., 2005; Ferrage et al., 2005; 2007): i) a continuous loss of interlayer water at a constant number of water layers and ii) a discontinuous loss of water layer and strong decrease of the basal distance associated to the collapse of the interlayer space at discrete temperatures or aH<sub>2</sub>O. Modeling the discontinuous changes of basal distance accompanying the loss of water layers requires the use of as many hydrated end-members and solid-solutions as the considered number of water layers (Vidal et al., 2009). The number of water layers commonly observed in smectite ranges from 3 to 0 (Huang et al., 1994; Wu et al., 1997; Liu and Lin, 2005; Ferrage et al., 2007). We considered therefore that smectite has a maximum of three sheets of water (3w). Above this value, interlayer water is not distinguishable from free water. Four hydrated pyrophyllite end-members have been defined to model the 0w, 1w, 2w and 3w hydration states (Table 1): Prl.1H<sub>2</sub>O (0w), Prl.2H<sub>2</sub>O (1w), Prl.4H<sub>2</sub>O (2w), and Prl.7H<sub>2</sub>O (3w). The hydration-dehydration of smectite at a constant number of water layers was modelled with four solid solutions between mica and Prl.0H<sub>2</sub>O-Prl.1H<sub>2</sub>O for smect.0w and illite, and Prl.1H<sub>2</sub>O-Prl.2H<sub>2</sub>O, Prl.2H<sub>2</sub>O-Prl.4H<sub>2</sub>O, Prl.4H<sub>2</sub>O-Prl.7H<sub>2</sub>O for smect.1w, 2w and 3w, respectively. Dehydration as a function of T or aH<sub>2</sub>O at constant nw was modelled with the following reactions:



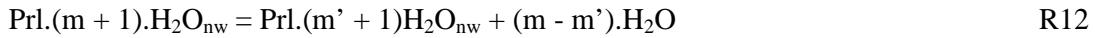
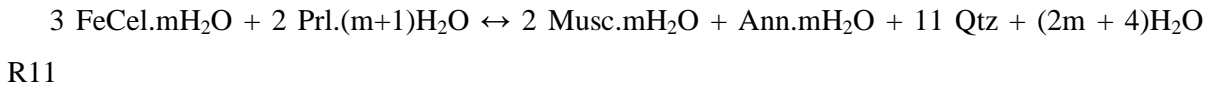
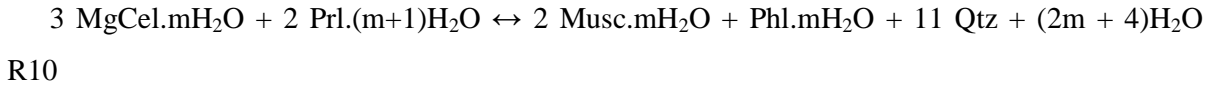
and the transition from smectite.nw to (n-1)w corresponds to the following reactions:





Solving the T, P and  $a\text{H}_2\text{O}$  conditions of equilibria R1 to R10 requires the computation of the activity of all  $\text{Prl.mH}_2\text{O}_{nw}$  end-members (see appendix). It is emphasized that although these end-members are free of interlayer cations, the variation of the Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) of reactions R1 to R9 (and therefore the calculated T of equilibrium) does depend on the nature of the smectite and illite interlayer cations, because different Margules parameters are used to describe the non ideal cation-water-vacancy interactions in the second term of equation A4 (appendix).

When combining reactions R2 with R3 to R6, three independent equilibria can be written for any smectite or illite or mica + quartz +  $\text{H}_2\text{O}$  equilibrium with the Mg- and Fe-celadonite (MgCel and FeCel), Phlogopite (Phl), annite (Ann), Musc and  $\text{Prl.}(m+1)\text{H}_2\text{O}$  end-members:



where  $(m + 1)$  and  $(m' + 1)$  are the maximum and minimum amount of water in the two end-members used to model the hydration of  $\text{clay}_{nw}$  with reactions R3 ( $m + 1 = 1$  and  $m' + 1 = 0$ ) to R6 ( $m + 1 = 7$  and  $m' + 1 = 4$ ). The three reactions R10 to R12 intersect at one P-T point for a given composition of 2:1 layer and amount of interlayer water (Fig. 3). A P-T line can then be calculated for any 2:1 layer composition, along which the interlayer water content varies. Such calculation requires the knowledge of the standard-state properties of the four hydrated pyrophyllite end-members and the calibration of the solid solution between Musc, Fe- and Mg-Cel, Ann, Phl, Prl and the  $\text{Prl.mH}_2\text{O}_{nw}$  end-members. In the present contribution, we used as starting basis the solid-solution model proposed by Parra et al. (2002) for phengite. It is a five sites ( $[T1]_2$  and  $[T2]_2$ ,  $[M1]$ ,  $[M2, M3]_2$  and an interlayer site  $[A]$ ) mixing model with symmetric Margules parameters  $W_{AlMg}$ ,  $W_{AlFe}$  on  $M1$  and  $W_{K, Na}$ ,  $W_{Na, K}$  on  $A$ , and asymmetric  $W_{K, Na}$  and  $W_{Na, K}$  on  $A$ . The model was



extended to smectite and illite by incorporating  $\text{Prl}(m + 1)\text{H}_2\text{O}$  end-members and considering additional interlayer sites A2 to A4 (see appendix).

## 1.4. Thermodynamics of the Musc-Bt-Cel-Prl-Prl(m+1)H<sub>2</sub>O solid solution

### 1.4.1. Standard state properties of the hydrated pyrophyllite end-members

The heat capacities of the  $\text{Prl.mH}_2\text{O}_{\text{nw}}$  end-members have been calculated with the method of Berman and Brown (1985), with k0 to k3 values of zeolitic water used for interlayer molecular water. The compressibility and expansibility functions were assumed to be constant and equal to that of Prl. The molar entropy of interlayer water was taken from Ransom & Helgeson (1994) and contributes 55 J/H<sub>2</sub>O mol/K to the third-law standard-state entropy ( $S^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}$ ) of the  $\text{Prl.mH}_2\text{O}_{\text{nw}}$  end-members. We also used the molar volume of interlayer H<sub>2</sub>O proposed by Ransom & Helgeson (1994) (1.722 J/bar/mol at 298K, 1 b) for the less hydrated state (between  $\text{Prl}0\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Prl}1\text{H}_2\text{O}$ ), and we assumed that it evolves toward that of free water (1.78 J/bar/mol) when hydration increases:

$$\begin{aligned} V^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{Prl.1H}_2\text{O}} &= V^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{Prl}} + 1.722 \text{ J/bar/mol}, \\ V^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{Prl.2H}_2\text{O}} &= V^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{Prl.1H}} + 1.74 \text{ J/bar/mol}, \\ V^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{Prl.4H}_2\text{O}} &= V^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{Prl.2H}_2\text{O}} + 2 \cdot 1.76 \text{ J/bar/mol}, \\ V^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{Prl.7H}_2\text{O}} &= V^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{Prl.4H}_2\text{O}} + 3 \cdot 1.78 \text{ J/bar/mol}. \end{aligned}$$

It is also expected that the contribution of interlayer water to the standard state enthalpy of formation of smectites endmembers ( $H_f^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{smectite.nH}_2\text{O}}$ ) evolves towards that of free water with increasing hydration (Bish et al., 2003; Vidal et al., 2009). Vidal et al. (2009) have shown that  $\delta H^{\circ} = (H_f^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{smectite.nH}_2\text{O}} - H_f^{\circ, 298\text{K}, 1\text{b}}_{\text{smectite.0H}_2\text{O}})/n$  is a function of the number of incorporated water molecules as well as of the ionic potential of the interlayer cations. Their highest (less negative) values obtained for K-smectites ranged from  $\delta H^{\circ}_{\text{K}, 1\text{w}} = -296$  to  $\delta H^{\circ}_{\text{K}, 3\text{w}} = -289$  kJ/mol.H<sub>2</sub>O. Since  $\text{Prl.(m+1)H}_2\text{O}$  end-members have no interlayer cation, values of  $\delta H^{\circ}_{\square} > \delta H^{\circ}_{\text{K}}$  are expected. Additional constraints are provided by i) the lower stability of hydrated pyrophyllite end-members (never observed in nature or experiments) compared to kaolinite + quartz + water, and ii) the sequence of stable  $\text{Prl.(m+1)H}_2\text{O}$  end-members with increasing T or decreasing aH<sub>2</sub>O, which have to be in the order  $\text{Prl.7H}_2\text{O}_{3\text{w}} \rightarrow \text{Prl.4H}_2\text{O}_{2\text{w}} \rightarrow \text{Prl.2H}_2\text{O}_{1\text{w}} \rightarrow$

Prl.1H<sub>2</sub>O<sub>0w</sub>. From these considerations, the following contribution of interlayer water to the enthalpy of formation of the Prl.(m+1)H<sub>2</sub>O end-members ( $H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl}_{n\text{H}_2\text{O}}$ ) were obtained:

$$\delta H^{\circ}_{\square, 0w} = (H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl}_{1\text{H}_2\text{O}} - H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl})/1 = -292 \text{ kJ/ H}_2\text{O mol},$$

$$\delta H^{\circ}_{\square, 1w} = (H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl}_{2\text{H}_2\text{O}} - H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl}_{1\text{H}_2\text{O}})/1 = -292 \text{ kJ/ H}_2\text{O mol}$$

$$\delta H^{\circ}_{\square, 2w} = (H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl}_{4\text{H}_2\text{O}} - H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl}_{2\text{H}_2\text{O}})/2 = -290.5 \text{ kJ/ H}_2\text{O mol}$$

$$\delta H^{\circ}_{\square, 3w} = (H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl}_{7\text{H}_2\text{O}} - H_f^{\circ, 298K, 1b} \text{Prl}_{4\text{H}_2\text{O}})/3 = -289 \text{ kJ/ H}_2\text{O mol}.$$

#### 1.4.2. Margules parameters on A1 and M1

On each interlayer site A1 to A4, the ten binary Margules parameters  $W_{K-\text{Na}}$ ,  $W_{K-\text{Ca}}$ ,  $W_{K-\square}$ ,  $W_{K-\text{H}_2\text{O}}$ ,  $W_{\text{Na}-\square}$ ,  $W_{\text{Na}-\text{Ca}}$ ,  $W_{\text{Na}-\text{H}_2\text{O}}$ ,  $W_{\text{Ca}-\square}$ ,  $W_{\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}}$ , and  $W_{\square-\text{H}_2\text{O}}$  have been calculated with the following assumptions and strategy:

- Fe-Mg mixing on  $M_1$  and  $M_2$  has been assumed to be ideal. This assumption is consistent with those made by Vidal et al. (2001; 2005 and 2006) for chlorites, Parra et al. (2002), Coggon and Holland (2002) and Keller et al. (2005) for dioctahedral micas. Berman et al. (2007) suggest small  $WG_{\text{Fe}M1-\text{Mg}M1}$  and  $WG_{\text{Fe}M2-\text{Mg}M2}$  (3.8kJ/mol and 1.7 kJ/mol, respectively, at 300°C and 0.5 GPa) for trioctahedral micas from high T-experiments, however our assumption has in any case little effects on the final results because of the low occupation of  $M_1$  and  $M_2$  by Mg and Fe in dioctahedral minerals.

- $WH_{K-\text{Ca}}$ ,  $WH_{\text{Na}-\text{Ca}}$  were fixed at 15 kJ/mol, in order to obtain unmixing of dehydrated Musc or Pg and Marg.

- On the first interlayer site A1, we used the  $W_{K-\text{Na}}$  value of Parra et al. (2002), and increased  $WV_{K-\square}$ ,  $WV_{\text{Na}-\square}$  from -0.85 to  $WV_{\text{Na}-\square} = WV_{K-\square} = 0$ . This adjustment was necessary to avoid the stability of phengite with unreasonably low IC at high P. With the model of Parra et al. (2002), calculation by energy minimizing of the composition of phengite in equilibrium with pyrope, kyanite and coesite led to K-deficiencies as high as 26% at 750°C and 4 GPa. This value is inconsistent with the observation of Massonne and Szpurka (1997), who estimated that phengites crystallizing in their experiments had an IC > 0.95. With  $WV_{\text{Na}-\square} = WV_{K-\square} = 0$  (this study), the IC is predicted to be > 0.95 at 750°C and 4 GPa.

- $W_{K-\text{H}_2\text{O}}$  and  $W_{\square-\text{H}_2\text{O}}$  on A1 and  $WH_{\square-\text{Mg}}$  and  $WH_{\square-\text{Fe}}$  on M1 were constrained simultaneously by a regression analysis of about 250 published analyses of phengite and illite which formed at known P-T conditions (Table 2 and Fig. 4). These natural data include the illite analyses from

drilling wells plotted in Fig. 2. About fifty analyses that led to negative concentrations with the atom site distribution of Parra et al. (2002) were removed from the original set. The Margules parameters were calculated with the Nelder-Mead Simplex Method (Lagarias et al., 1998) implemented in the MATLAB Optimization Toolbox. With this method we minimized the difference between the T listed in the original publications (Tref) and the calculated T (Tcalc) at which R10 to R12 converge at the original P ( $\pm 10\%$ ). The uncertainties on Tref were either given in the original publications, or assumed to be  $\pm 50^\circ\text{C}$  when not available.

- In the absence of further constraints, the interactions between interlayer cations calculated above ( $W_{\text{K-Na}}$ ,  $W_{\text{K-Ca}}$  and  $W_{\text{Na-Ca}}$  on A1) were assumed to be the same on A2, A3 and A4. The interaction between K, water and vacancy on these sites were calculated in order to reproduce the T of dehydration observed by Koster van Groos and Guggenheim (1986) at  $150^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$  at 1 bar. The interactions between Ca and water on A1, and between Na or Ca, water and vacancy on A2, A3 and A4 were constrained to reproduce the T of dehydration observed by Koster van Groos and Guggenheim (1984) for Na-smectite, and Bala et al. (2000) for Ca-smectite. A further adjustment was made in order to reproduce the values of  $\delta H^\circ_{\text{K, Na and Ca}}$  estimated in Vidal et al. (2009).

## **1.5. Results and discussion**

The standard state properties of the hydrated end-members and the solid-solution parameters derived as explained above are listed in Tables 3 and 4.

### **1.5.1. P-T-water content calculations and clay-Qtz-water equilibrium**

Fig. 3 shows that the P-T conditions of mica-like + quartz + water equilibrium can be calculated for assumed water content with the three independent equilibria R10 to R12. At given P, it is therefore possible to calculate the equilibrium T and water content of natural smectite, illite and mica. This has been done for the 250 natural data used to constrain the thermodynamics of the solid-solution model and standard state properties. The results are shown in Fig. 5, which shows the evolution of water content as a function of the calculated T, and Fig. 6 where the calculated T is plotted against the reference T given in the original publication. Fig. 5 shows that our model predicts a decrease of the interlayer water content in smectite from  $\sim 6\text{H}_2\text{O}$  (3w) to  $\sim 3\text{H}_2\text{O}$  (2w) between 25 and  $60^\circ\text{C}$ . The maximum amount of water is obtained for Ca-rich smectite and reaches  $6.8 \text{ H}_2\text{O}$  (3w). For illite and mica, the calculated water content is obviously lower and decreases

from 0.4 to less than 0.1 H<sub>2</sub>O p.f.u. between 180 to 400°C. At T < 350°C, nearly all the apparent vacancies (1-IC) are filled by water, which is in agreement with the thermogravimetric analysis of Drits and McCarty (2007), the previous measurements of Loucks (1991) and the calculation of Vidal et al. (2009). Figure 6 shows that a good agreement is obtained between T<sub>calc</sub> and T<sub>ref</sub> at low and medium T, especially for minerals issued from drilling wells, for which T<sub>ref</sub> was measured in situ. This leads credence to our approach based on the convergence of reactions R10 to R12, and to the thermodynamics data listed in Tables 3 and 4. Nonetheless, a significant scattering appears at HT, and our model seems to generally overestimate T at T > 700°C. Since T<sub>calc</sub> depends on the original P data, its apparent overestimation might result from an overestimation of P<sub>ref</sub> for the high pressure samples. Figure 7 focuses on the low-T data (T<sub>ref</sub> < 400°C) involving smectite, illite and I/S. Although most data lie in the greyed area that depicts a  $\pm 30^\circ\text{C}$  error on T<sub>ref</sub>, the difference between T<sub>calc</sub> and T<sub>ref</sub> reaches 150°C in some cases. This misfit might be due to errors in T<sub>ref</sub>, analytical problems, or an activity of water lower than unity for the examples for which T<sub>calc</sub> > T<sub>original</sub> (lowering aH<sub>2</sub>O lead to a shift of R10 to R12 and thus T<sub>calc</sub> at higher T).

### **1.5.2. From low-temperature, low-pressure illite to high-pressure K-deficient phengite**

Vidal and Parra (2000) and Parra et al. (2002) proposed to calculate the P-T conditions of mica-bearing assemblages with phengite-(Fe,Mg)aluminosilicate-quartz-water equilibria involving the (dehydrated) pyrophyllite and/or the celadonite end-members on their high-pressure side. Therefore, K-deficient mica with high apparent pyrophyllite content inevitably lead to high P estimates. This is the case of the typical composition of phengite encountered in HP-LT metapelites (Wang & Banno, 1987; Vidal & Parra, 2000; Agard et al., 2000, 2001; Trotet et al., 2001; Bousquet et al., 2002; Inui & Toriumi, 2002; Parra et al., 2002; Ganne et al., 2003; Augier et al., 2005; Vidal et al., 2001; 2006; Bosse et al., 2002; Jolivet et al., 2004; De Andrade et al., 2006, Yamato et al., 2007). As discussed above, LP illite also shows low IC and high apparent pyrophyllite contents (Fig. 2). Therefore, the conditions of P calculated with the thermodynamic solid-solution model of Parra et al. (2002) for illite-chlorite-quartz equilibria are systematically high and possibly overestimated (Le Hebel et al., 2002). The results obtained in the present study unravel this problem. Indeed, the incorporation the Prl<sub>1H<sub>2</sub>O</sub> component in K-deficient illite contributes to decrease the amount of anhydrous vacancies and therefore the activity of the dehydrated pyrophyllite component (Prl.0H<sub>2</sub>O). It follows that the P-dependant equilibria involving Prl.0H<sub>2</sub>O in the model of Parra et al. (2002) are shifted at lower P, and P calculated

without considering the possible presence of interlayer water in K-deficient mica is the highest possible value. This is illustrated in Figure 8, which shows the mica - quartz - water equilibrium calculated with four compositions of mica crystallizing in different context, which have been selected from the database used to constrain the thermodynamic properties (Tab. 5): HT-LP contact metamorphism, HP-HT and HP-LT subduction metamorphism, and LP-LT incipient metamorphism. Contrasted mica-quartz-water equilibrium curves are obtained for the different micas, all of them intersecting the reference P and T conditions (gray boxes in Fig. 8). The slope of the mica-quartz-water equilibrium curves becomes steeper when decreasing the T conditions, which suggest that this equilibrium can be used as a thermometer in low-grade rocks. It is noteworthy that both the HP-LT and LT-HP mica compositions give almost the same equilibrium curve. High pressure conditions are obtained in both cases when assuming a low water content. However, low pressure conditions are obtained for illite when assuming that a significant part of its apparent vacancies is filled by water. The consideration of interlayer water in K-deficient mica is therefore of primary importance for the estimation of metamorphic conditions in low-grade rocks ( $< 350^{\circ}\text{C}$ ), where the amount of vacancies occupied by water is the most important (Fig. 5). A further illustration is provided by the study of a sample from the Sambagawa belt by Vidal et al. (2006), who calculated equilibrium conditions for Chl - late mica - Qtz assemblages at  $250^{\circ}\text{C}$  and 0.9 GPa. The authors concluded that such conditions were unrealistic for the sample, and hypothesized that the large apparent pyrophyllite content responsible for the calculated HP conditions was an artefact due to the presence of smectite interlayered with mica. We recalculated the conditions of the chlorite-mica-quartz-water equilibrium using the compositions of mica ( $\text{Si}_{3.17}\text{Al}_{2.29}\text{Fe}^{2+}_{0.13}\text{Fe}^{3+}_{0.236}\text{Mg}_{0.26}\text{Na}_{0.04}\text{K}_{0.84}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) and chlorite ( $\text{Si}_{2.76}\text{Al}_{2.61}\text{Mg}_{1.622}\text{Fe}^{2+}_{2.139}\text{Fe}^{3+}_{0.49}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) from Vidal et al. (2006). The mica-quartz- $\text{H}_2\text{O}$  equilibrium shows a steep slope and lies at about  $150^{\circ}\text{C}$  higher T than that estimated by Vidal et al. (2006) at 1 GPa (Fig. 9a). With the full set of end-members (including pyrophyllite.1 $\text{H}_2\text{O}$ , annite and phlogopite), 358 reactions (8 independent) can be calculated for a given interlayer water content in mica. The results of calculation are shown in Fig. 9b for  $n\text{H}_2\text{O} = 0.09$  (85% hydration of the apparent vacancies) and in Fig. 9c for  $n\text{H}_2\text{O} = 0.01$  (9% hydration of the apparent vacancies). The scatter of the equilibria observed in Fig. 9c is clearly not compatible with the assumption of equilibrium between chlorite, mica, quartz and water. In contrast, the good convergence of equilibria with  $n\text{H}_2\text{O} = 0.09$  suggests equilibrium conditions at about  $250^{\circ}\text{C}$  at 0.3 GPa, which is much more realistic than the conditions obtained by Vidal et al. (2006) assuming that mica is free of interlayer water (Fig. 9a). Therefore, in agreement with DRX characterization of these phengites which showed no smectite content, we conclude that the late mica in the Sambagawa sample was

not intergrown with smectite, but contains about 0.1 interlayer water p.f.u. and is stable with chlorite and quartz at low-P and low-T conditions, as suggested by the petrological observation.

## **1.6. Further evidence for the incorporation of water in low temperature, high pressure phengite**

The possible incorporation of water in K-deficient mica suggested by the calculation above has been recently measured by Drits and McCarty (2007) for illite. In order to investigate this possibility for HP mica, we have mapped the distribution of neutral water molecules using Fourier-Transform InfraRed (FTIR) spectroscopic measurements on a thin section of rock containing natural HP-LT phengite. The sample comes from the Schistes Lustrés Unit, which has been metamorphosed at about 10 kbar, 350°C (Agard et al., 2000; 2001a and b). The examined part of the sample consists mostly of deformed phengites included in calcite (Fig. 10a). It was mounted on a pierced glass section in order to analyse phengites in transmission mode, without analysing glass, glue or resin. It was then polished to 55-60  $\mu\text{m}$  thickness, which is too thick for quantitative FTIR analyses, but allows qualitative analyses. The micro-infrared spectroscopy was performed on this thin section with a Nicolet Continuum microscope coupled to a Nexus spectrometer, at the ID21 FTIR end-station of the *European Synchrotron Radiation Facility*. Infrared absorbance was measured on a 33\*117 pixels map, step and beam size being set to 5x5  $\mu\text{m}^2$ . Three regions of interest of the average FTIR spectra corrected from the background are highlighted in Fig. 10b. Calcite shows a band of absorbance at  $\sim 2516\text{ cm}^{-1}$ , due to the combination of internal and lattice vibrations modes (Pokrovsky et al., 2000). The band centred at  $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the vibrations of hydroxyl groups linked to the octahedral cations in phengites (Besson et Drits 1997, Madejová 2003, Zviagina et al. 2004), and the band centred at  $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$  corresponds to molecular water in interlayer position (Besson et Drits, 1997; Gordillo et al., 2002; Madejová, 2003 ; Zviagina et al., 2004). The maps of the intensity of the three absorbance bands are shown in Fig. 10c-e. The lack of absorbance at  $3250\text{ cm}^{-1}$  in calcite indicates that water is not adsorbed on the surface of minerals. Although the large thin section thickness precludes any quantitative interpretation of the map, Fig. 10e clearly highlights the presence of neutral water in significant amount in the phengite only. This observation is consistent with the thermodynamic calculation discussed above, which suggests that neutral water can be incorporated in the interlayer position of K-deficient, low-T mica.

## **1.7. Conclusion**

It is possible to model the compositional variability of K-bearing dioctahedral aluminous phengite, illite, mixed-layers I/S and smectite with a single solid solution model. Considering hydrated pyrophyllites and trioctahedral biotite end-members together with the K-white mica solid-solution model of Parra et al. (2002) allows calculation of a smectite or illite or mica-quartz-H<sub>2</sub>O P-T line. Temperatures calculated with such equilibrium are in fair agreement with temperatures reported in the literature for 250 natural data covering a range of temperature between 25 and 800°C, and P between few MPa to 5 GPa. At low T, the amount of interlayer water in K-deficient phengite and illite is predicted to be superior or equal to 90% of the apparent vacancies. This result is in agreement with previous measurements and estimates, and the presence of significant amounts of water in the interlayer site of HP-LT phengite has been confirmed by FTIR mapping of a metapelite thin section. In low-grade rocks, the amount of interlayer water in K-deficient mica is predicted to be dependant of P. It follows that pressures estimated from chlorite-phengite-quartz-H<sub>2</sub>O equilibrium (Vidal and Parra, 2000) using a phengite solid-solution model free of hydrated end-members –i.e. assuming that the apparent interlayer vacancies are completely dehydrated- are maximum possible values. Lower P conditions are obtained at low T with the extension of the model proposed in the present study. The thermometric potentiality of our approach for LT clayey rocks at the conditions of diagenesis to incipient metamorphism is limited by the availability of good clay minerals analyses, which are difficult to obtain by EMPA means for fine-grained material. In the case of rocks for which such analyses are possible, a detailed work is necessary to compare our approach with macroscopic approaches commonly used for low-grade rocks, such as illite crystallinity or vitrinite reflectance.

## **Acknowledgements**

Thanks are due to Éric Lewin for helpful discussions and for his computer expertise, and to two anonymous reviewers. This work was financially supported by the ANR (CO<sub>2</sub>-Intégrité) and STREP Pilot Plant (EC contract SES-CT-2003-502706) programs.

Name	Abbreviation	Structural formula
Muscovite	Musc	$K^{XII}Al^{T2}Al^{(M2+M3)}_2Si_3O_{10}(OH)_2$
Paragonite	Pg	$Na^{XII}Al^{T2}Al^{(M2+M3)}_2Si_3O_{10}(OH)_2$
Magnesian alumino-celadonite	MgCel	$K^{XII}Mg^{(M2+M3)}Al^{(M2+M3)}Si_4O_{10}(OH)_2$
Ferrous alumino-celadonite	FeCel	$K^{XII}Fe^{(M2+M3)}Al^{(M2+M3)}Si_4O_{10}(OH)_2$
Phlogopite	Phl	$K^{XII}Al^{T2}Mg^{(M1)}Mg^{(M2+M3)}_2Si_3O_{10}(OH)_2$
Annite	Ann	$K^{XII}Al^{T2}Fe^{(M1)}Fe^{(M2+M3)}_2Si_3O_{10}(OH)_2$
Pyrophyllite	Prl	$\square^{XII}Al^{(M2+M3)}_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Hydrated pyrophyllite	Prl.1H <sub>2</sub> O	$\square^{XII}Al^{(M2+M3)}_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$
Hydrated pyrophyllite	Prl.2H <sub>2</sub> O	$\square^{XII}Al^{(M2+M3)}_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 2H_2O$
Hydrated pyrophyllite	Prl.4H <sub>2</sub> O	$\square^{XII}Al^{(M2+M3)}_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Hydrated pyrophyllite	Prl.7H <sub>2</sub> O	$\square^{XII}Al^{(M2+M3)}_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 7H_2O$
Margarite	Mrg	$Ca^{XII}Al^{T2}_2Al^{(M2+M3)}_2Si_2O_{10}(OH)_2$

Table 1. End-members used to model the compositional variability of K-bearing mica-like phases. The superscript in the structural formulae stands for the crystallographic sites.



General range of conditions	P-T	References
UHP (>20kb)		Massonne and Szpurka, 1997; Schmid et al., 2000; Zhao et al., 2005; Liu et al., 2006; Lang and Gilotti, 2007.
HT-LP (<5kb >400°C)		Fletcher and Greenwood, 1978; Tracy, 1978; Hodges and Spear, 1982; Gordon et al., 1991; Tillick et al., 2001; Likhanov et al., 2001; Mishra et al., 2006; Kidder and Ducea, 2006; Timón et al., 2007.
HP-LT (>10kb, <450 °C)		Arenas et al., 1995 ;Agard, 1999a; Bousquet, 1998 ; Daczko et al., 2002; Rolfo et al., 2004; Ota et al., 2004; Malasoma et al., 2006 ; Escuder-Viruete and Pérez-Estaun, 2006 ; Zhang et al., 2007.
LP-LT (<5kb, <400°C, including clay minerals)		Aja, 1995; Agard, 1999b; Junfeng et al., 2000; Ylagan et al., 2000; Niu, 2000 ; Mas et al., 2003 ; Del Villar et al., 2003; Drief and Schiffman, 2004; Topuz et al., 2004; García-Romero et al., 2005; Arancibia and Morata, 2005; Lackschewitz et al., 2006; Mas et al., 2006; Potel, 2007; Vazquez et al., 2007.
MP-MT (>5kb, >400°C)		Pigage, 1982; Pigage and Greenwood, 1982; Hoisch, 1990; Leoni et al., 1998; Preinfalk et al., 2002; Di Vincenzo et al., 2001; Ooteman et al., 2003; Page et al., 2007.

Table 2: reference of the analyses of minerals used for the regression analyses (see text). The reference P-T conditions are plotted in Fig. 4.

	$H_f^{o,298K, 1b}$ (J/mol)	$S^{o,298K, 1b}$ (J/mol/K)	$V^{o,298K, 1b}$ (J/bar)	k0	k1	k2	k3
Pr1 <sub>H2O</sub>	-5934780.66	294.4	14.5	700.46	-4864.01	-14805540	2190831000
Pr1 <sub>2H2O</sub>	-6226780.66	349.4	16.24	788.08	-5622.15	-14805540	2196122000
Pr1 <sub>4H2O</sub>	-6807780.66	459.4	19.76	963.31	-7138.43	-14805540	2206704000
Pr1 <sub>7H2O</sub>	-7674780.66	624.4	25.16	1226.16	-9412.85	-14805540	2222577000

Table 3: Standard state properties of the hydrated pyrophyllite end-members.

$$Cp(T) = K0 + \frac{K1}{\sqrt{T}} + \frac{K2}{T^2} + \frac{K3}{T^3}$$

Margules parameters	WH (J.mol <sup>-1</sup> )	WS (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	WV (J.bar <sup>-1</sup> )
Mg-vacancy M1	39283	0	0
Fe-vacancy M1	39283	0	0
<i>vacancy - K A1</i>	<i>45000</i>	<i>10</i>	<i>0</i>
<i>K - vacancy A 1</i>	<i>35000</i>	<i>25</i>	<i>0</i>
<i>Na - vacancy A 1</i>	<i>40000</i>	<i>5</i>	<i>0</i>
<i>K-Na A1, A2, A3, A4</i>	<i>12230</i>	<i>-5</i>	<i>0.67</i>
<i>Na-K A1, A2, A3, A4</i>	<i>19456</i>	<i>-1.65</i>	<i>-0.46</i>
K-Ca A1, A2, A3, A4	15000	0	0
Na-Ca A1, A2, A3, A4	15000	0	0
K - H <sub>2</sub> O A1	-18423	-35.4	0.5
K - H <sub>2</sub> O A2 and A3	0	0	0
K - H <sub>2</sub> O on A4	15000	0	0
Na - H <sub>2</sub> O A1	-18423	-35.4	0.5
Na - H <sub>2</sub> O A4	-5000	0	0
Ca - H <sub>2</sub> O A1	-25000	-30	0.3
Ca - H <sub>2</sub> O A2	-30000	0	0
Ca - H <sub>2</sub> O A3	-10000	0	0
Ca - H <sub>2</sub> O A4	-40000	0	0
Na – Vacancy A2	-20000	0	0
Na – Vacancy A3	0	0	0
Na – Vacancy A4	10000	0	0
Ca – Vacancy A1	40000	5	0.5
Ca – Vacancy A2	10000	0	0
Ca – Vacancy A3	40000	0	0
Ca – Vacancy A4	40000	0	0
Vacancy - H <sub>2</sub> O A1	4970	-25	0
Vacancy - H <sub>2</sub> O A2, A3, A4	-10000	-40	-0.8

Table 4: Margules parameters describing the non-ideal Mg-vacancy and Fe-vacancy interactions on M1 and Ca-Na-K-H<sub>2</sub>O-vacancy interactions on the sites A1 to A4. The values in italics are from Parra et al. (2002). All binary interactions not listed in the table are assumed to equal 0. Unless specified, interactions are symmetric.

P-T estimation	Structural formula	Reference
1.9 GPa, 684°C	Si <sub>3.48</sub> Al <sub>1.96</sub> Ti <sub>0.03</sub> Fe <sub>0.17</sub> Mn <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.38</sub> Na <sub>0.07</sub> K <sub>0.89</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Rolfo et al., 2004
0.35 GPa, 650°C	Si <sub>3.10</sub> Al <sub>2.72</sub> Ti <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.07</sub> Mg <sub>0.10</sub> Na <sub>0.07</sub> K <sub>0.92</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Di Vincenzo et al., 2001
1.25 GPa, 366°C	Si <sub>3.41</sub> Al <sub>2.24</sub> Fe <sub>0.24</sub> Mg <sub>0.0.25</sub> Na <sub>0.02</sub> K <sub>0.79</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Agard, 1999
0.16 GPa, 215°C	Si <sub>3.48</sub> Al <sub>2.24</sub> Fe <sub>0.18</sub> Mg <sub>0.18</sub> Na <sub>0.03</sub> K <sub>0.64</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Battaglia, 2004

Table 5. P-T estimations and structural formulae of the micas plotted in Figure 8.

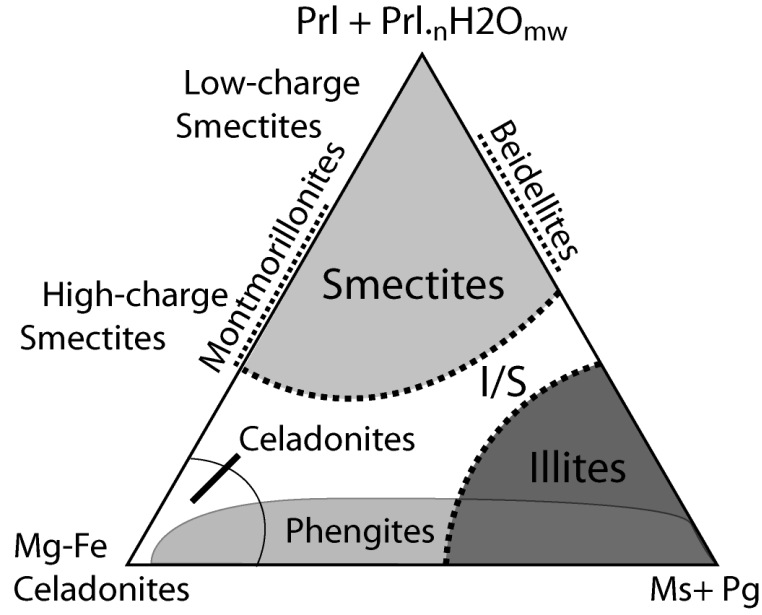


Figure 1. Average compositional fields of dioctahedral mica-like phases, after Weaver and Pollard (1973), Meunier and Velde (1989) and Parra et al. (2002). Abbreviations used in the figure are given in Table 1. The compositions are plotted from H<sub>2</sub>O.

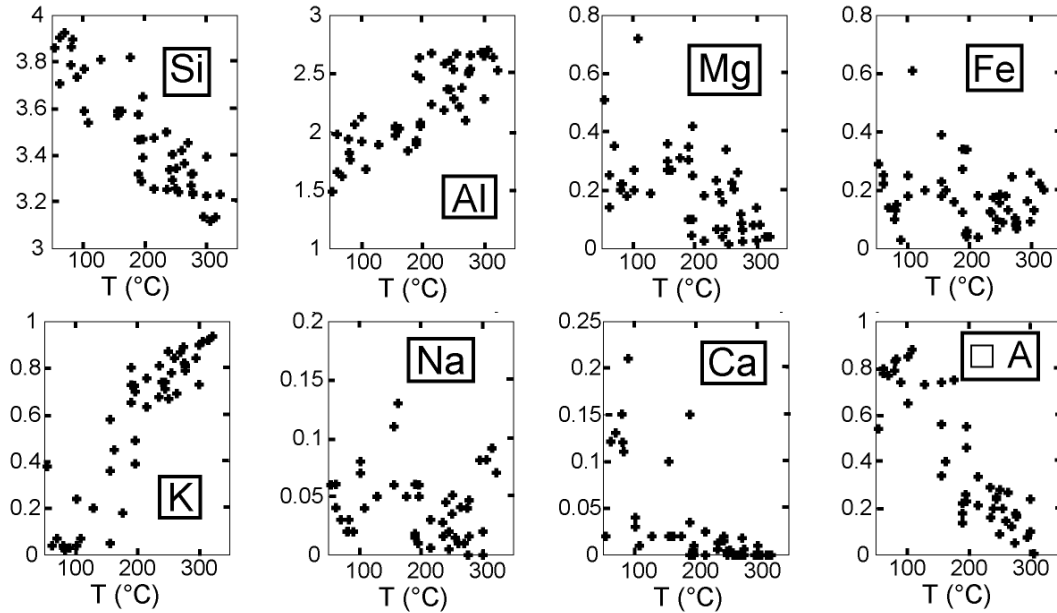


Figure 2. Composition per formula unit of clay minerals (smectites, illites and I/S) from drilling wells versus measured T. All analyses were compiled from Niu (2000), Mas et al. (2003) and Battaglia (2004), and the structural formulae were recalculated assuming  $Fe_{total} = Fe^{2+}$ .

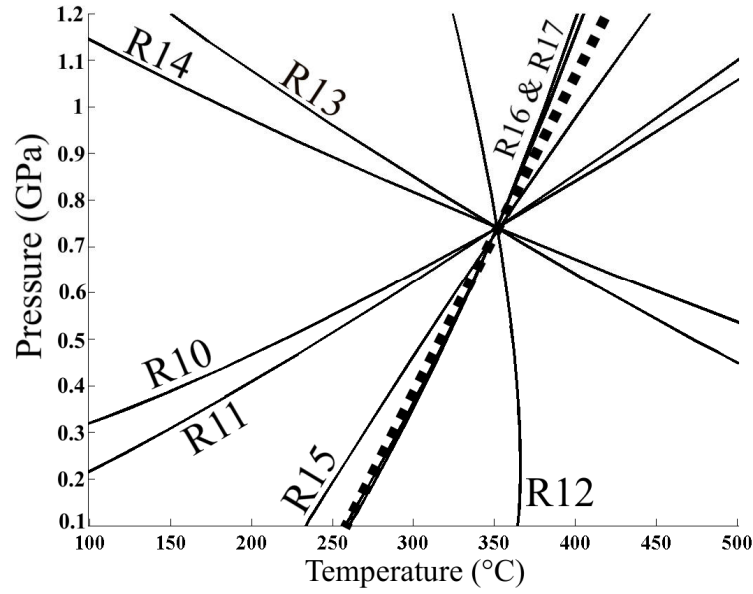
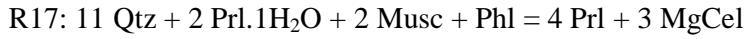
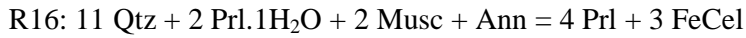
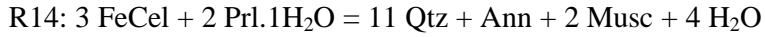
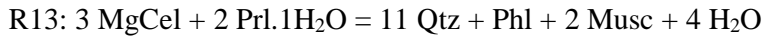


Figure 3: General feature in P-T space of the reactions R10, R11 and R12, for a mineral with the following composition:  $\text{Si}_{3.3}\text{Al}_{1.55}\text{Fe}_{0.13}\text{Mg}_{0.16}\text{Na}_{0.03}\text{K}_{0.76}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . When the hydration state varies, these reactions converge along the clay - quartz - water equilibrium (dashed bold line).

Lines labelled R13 to R17 represent the four following dependent reactions:



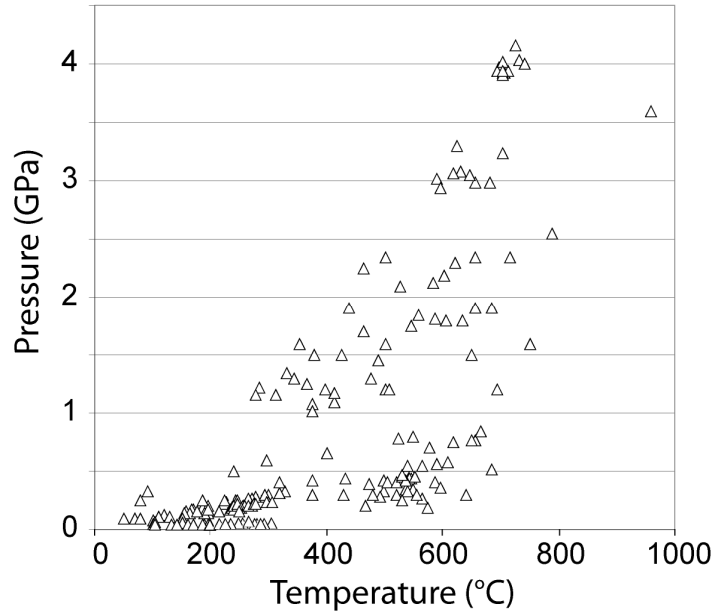


Figure 4: P-T conditions of the natural data used in the regression analysis (references in Table 2).

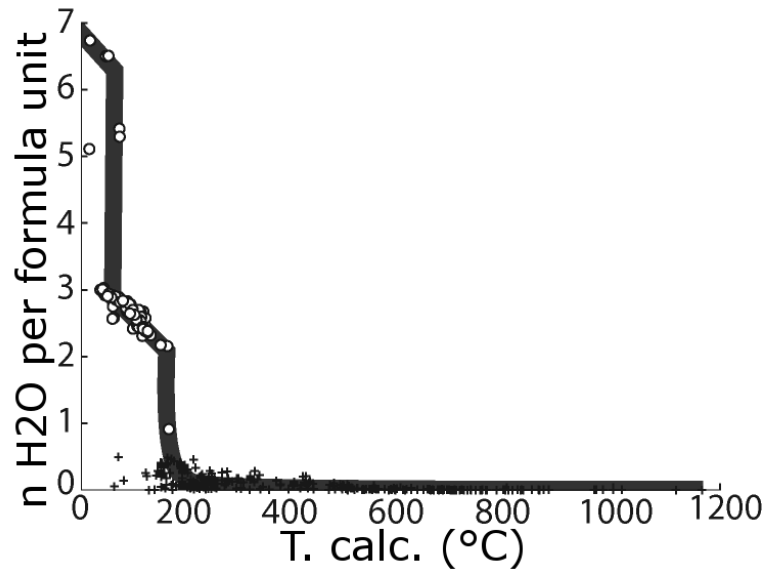


Figure 5: Calculated water content versus calculated T for smectites, I/S (circles) , illites and phengites (crosses) in equilibrium with quartz and water. The grey thick line is a hand-fit indicating the stepwise nature of dehydration with temperature.

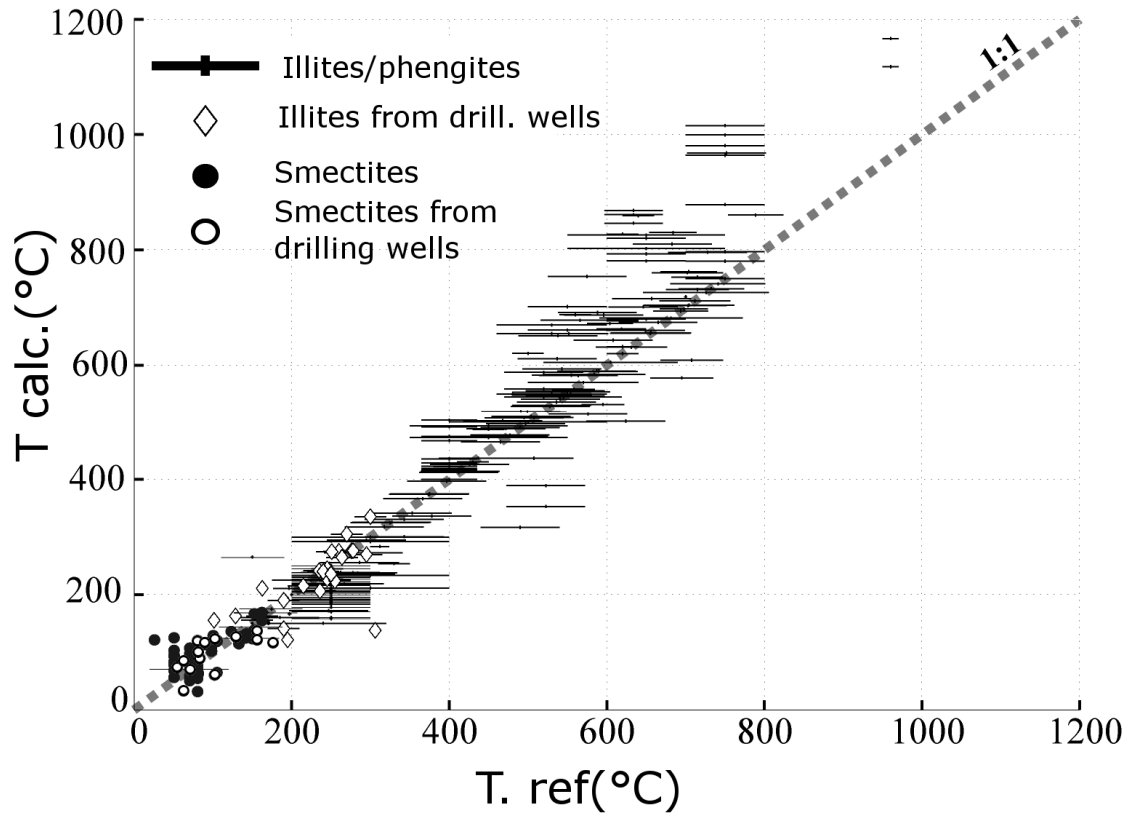


Figure 6: Calculated vs. reference temperature of the natural samples used for the regression analysis (see Tab. 1) . Error bars on T are issued from the original publication when available, or they were assessed of  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ . Open diamonds are illites from drilling wells, black dots are smectites.

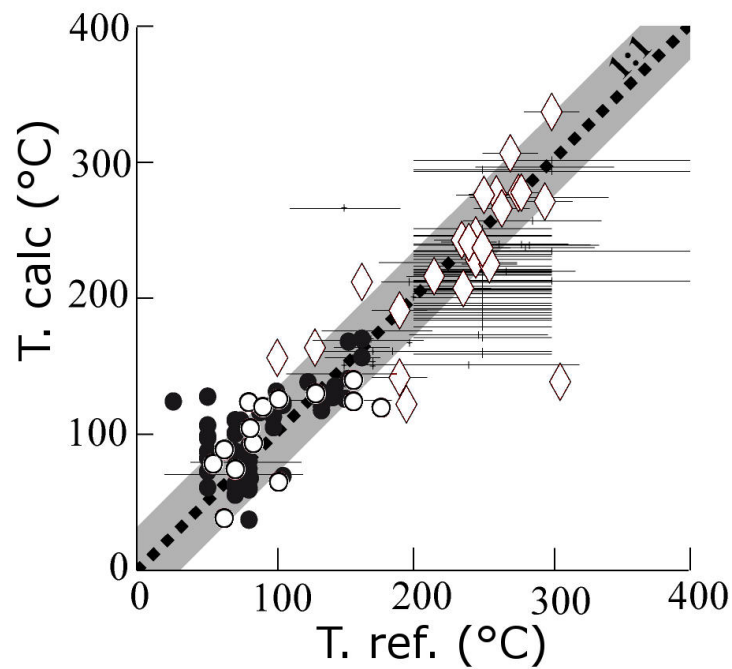


Figure 7: Calculated T vs. reference T for clay equilibrated at T < 400°C. Same legend as in Fig. 6.

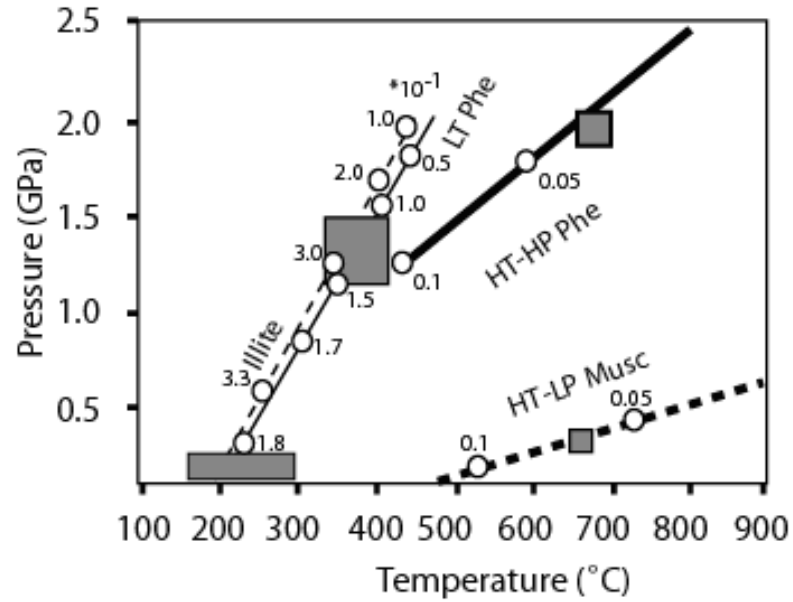


Figure 8. P-T-hydration equilibrium conditions of four mica - quartz - water assemblages from HT-LP (bold dashed line), LP-LT (thin dashed line), HT-HP (bold solid line) and HP-LT (thin solid line). Grey boxes show the reference P-T estimates and the associated uncertainties. The numbers indicate the calculated interlayer water content per O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.

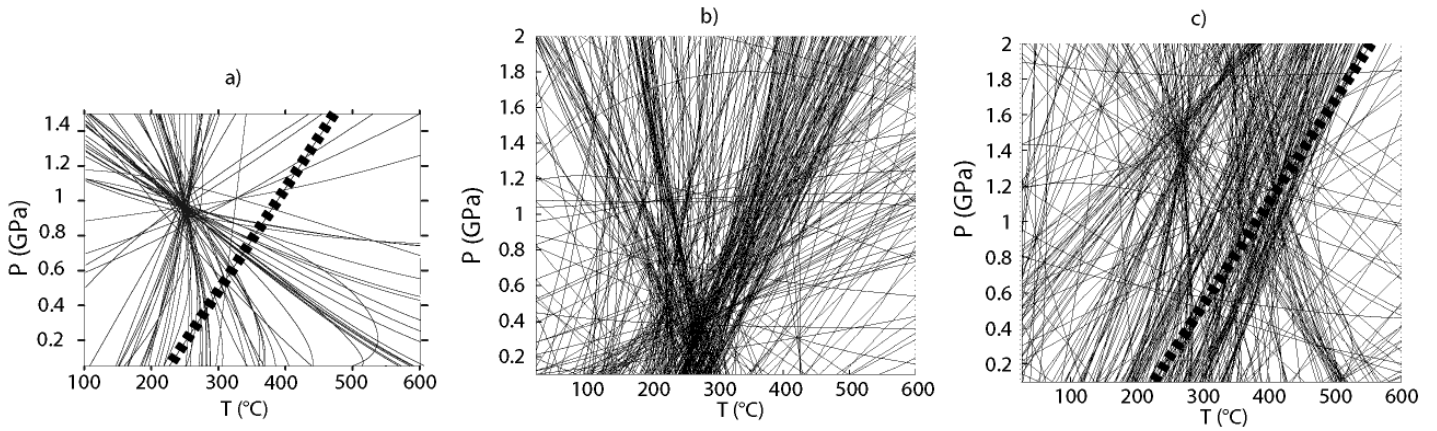


Figure 9. Results of chlorite - phengite - quartz - water multi-equilibrium calculations. See text for explanation.

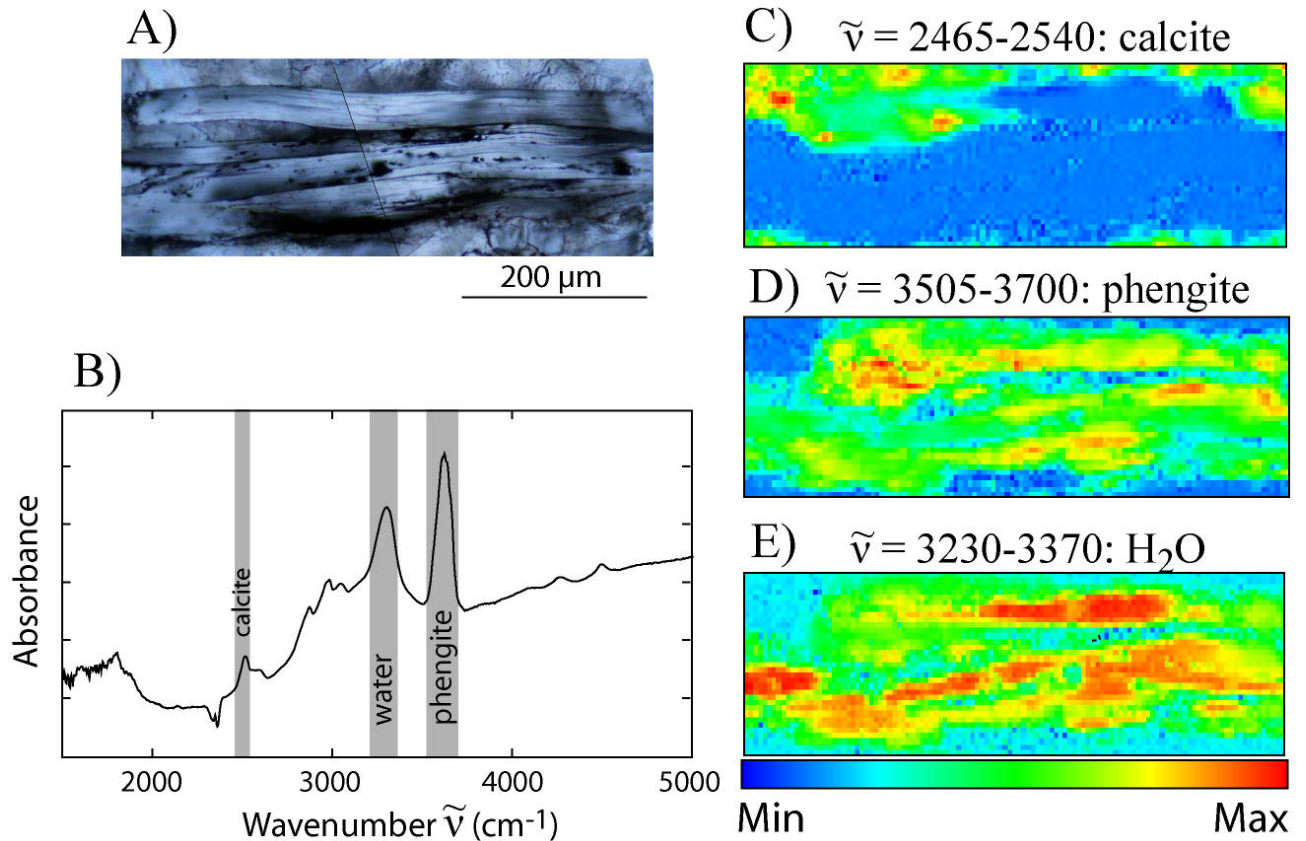


Figure 10: a) Micrograph of the sample in visible light, b) average FTIR spectra, with three characteristic absorption bands. c), d) and e) Mappings of the absorbance intensity of the considered regions of interest indicated in wave-numbers.

## 1.8. References

Aagaard, P., Helgeson, H. C. (1983). Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms among energetically equivalent sites in montmorillonites, illites, and mixed layer clays. *Clays and Clay Minerals*, 31, 207-217.

Agard, P. (1999a). Evolution métamorphique et structurale des métapélites océaniques dans l'orogénèse Alpin: l'exemple des Schistes Lustrés des Alpes occidentales (Alpes Cottiennes). PhD Thesis, Université Paris VI.



Agard P., Jullien M., Goffe B., Baronnet A., Bouybaouene M. (1999b). TEM evidence for high-temperature (300 degrees C) smectite in multistage clay-mineral pseudomorphs in pelitic rocks (Rif, Morocco). *European Journal of Mineralogy*, 11, 4, 655-668.

Agard, P., Goffe, B., Touret, J.L.R., Vidal, O. (2000) Retrograde mineral and fluid evolution in high-pressure metapelites (Schistes lustrés unit, Western Alps). *Contributions to Mineralogy And Petrology*, 140, 3, 296-315

Agard, P., Jolivet, L., Goffé, B. (2001a) Tectonometamorphic evolution of the Schistes Lustrés complex: implications for the exhumation of HP and UHP rocks in the western Alps. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 172, 5, 617-636.

Agard, P., Vidal, O., Goffé, B. (2001b). Interlayer and Si content of phengite in HP-LT carpholite-bearing metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 19, 5, 479-496.

Aja, S. (1995). Thermodynamic properties of some 2/1 layer clay-minerals from solution-equilibration data. *European Journal of Mineralogy*, 7, 2, 325-333.

Arancibia, G., Morata, D. (2005). Compositional variations of syntectonic white-mica in low-grade ignimbritic mylonite. *Journal of Structural Geology*, 27, 745-767.

Arenas, R., Rubio Pascual, F. J., Diaz Garcia, F., Martinez Catalan, J. R. (1995). High-pressure micro-inclusions and development of an inverted metamorphic gradient in the Santiago Schists (Ordenes Complex, NW Iberian Massif, Spain): evidence of subduction and syncollisional decompression. *Journal of Metamorphic Geology*, 13, 141-164.

Arkai, P., Faryad, S.W., Vidal, O., Balogh, K. (2003). Very low-grade metamorphism of sedimentary rocks of the Meliata unit, Western Carpathians, Slovakia: implications of phyllosilicate characteristics. *International Journal of Earth Sciences*, 92, 1

Augier, R., Booth-Rea, G., Agard, P., Martinez-Martinez, J.M., Jolivet, L., Azanon, J.M. (2005). Exhumation constraints for the lower Nevado-Filabride Complex (Betic Cordillera, SE Spain): a Raman thermometry and Tweeku multiequilibrium thermobarometry approach. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 176, 5, 403-416.

Bala, P., Samantaray, B.K., Srivastava, S.K., (2000). Dehydration transformation in Ca-montmorillonite. *Bulletin of Materials Science*, 23, 1, 61-67.

Battaglia, S. (2004). Variations in the chemical composition of illite from five geothermal fields: a possible geothermometer. *Clay Minerals*, 39, 501-510.

Berman R. G. (1991) Thermobarometry using multi-equilibrium calculations; a new technique, with petrological applications. *Canadian Mineralogist*, 29, 4, 833-855.

Berman, R. G. and Brown, Th. (1985) Heat-capacity of minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  - representation, estimation, and high-temperature extrapolation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89, 2-3, 168-183.

Berman, R. G., Aranovich, L. Y., Rancourt, D. G., Mercier, P. H. J. (2002) Reversed phase equilibrium constraints on the stability of Mg-Fe-Al biotite. *American Mineralogist*, 92, 139-150.

Besson, G., Drits, V. A. (1997). Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region .1. Identification of the OH stretching bands. *Clays and Clay Minerals*, 45, 2, 158-169.

Bish, D.L., Carey, J.W., Vaniman, D.T., Chipera, S.J. (2003). Stability of hydrous minerals on the martian surface, *ICARUS*, 164, 1, 96-103.

Bishop, B.P., Bird, D.K. (1987). Variation in sericite compositions from fracture zones within the Coso Hot Springs geothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1245-1256

Bosse, V. , Balleve, M., Vidal, O. (2002). Ductile thrusting recorded by the garnet isograd from blueschist-facies metapelites of the Ile de Groix, Armorican Massif, France. *Journal of Petrology*, 43, 3, 485-510.

Bousquet, R (1998). L'exhumation des roches métamorphiques de haute pression-basse température: de l'étude de terrain à la modélisation numérique. Exemple de la fenêtre de l'Engadine et du domaine Valaisan dans les Alpes Centrales. PhD Thesis, Université Paris XI.

Bousquet R., Goffe B., Vidal O., Oberhansli R., Patriat M. (2002). The tectono-metamorphic history of the Valaisan domain from the Western to the Central Alps: New constraints on the evolution of the Alps. *Geological Society of America Bulletin*, 114, 2, 207-225.

Butler, I.S., Frost, R.L. (2006). An overview of the high-pressure vibrational spectra of clays and related minerals. *Applied Spectroscopy Reviews*, 41, 5, 449-471.

Cathelineau, M. (1988a). The chlorite and illite geothermometers. *Chemical Geology*, 70, 1-2, 182-182.

Cathelineau, M. (1988b). Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23, 471-485.

Coggon, R., Holland, T. J. B. (2002). Mixing properties of phengitic micas and revised garnet-phengite thermobarometers. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 683-696.

Daczko, N. R., Clarke, G. L., Klepeis, K. A. (2002). Kyanite-paragonite-bearing assemblages, northern Fiordland, New Zealand: rapid cooling of the lower crustal root to a Cretaceous magmatic arc. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 887-902.

De Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., O'Brien, P., Agard, P. (2006). Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples. *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 655-668.

De Caritat, P., Hutcheon, I., Walshe, J.L. (1993). Chlorite geothermometry: a review. *Clays and Clay Minerals*, 41, 2, 219-239.

Del Villar, L. P., Reyes, E., Delgado, A., Nunez, R., Pelayo, M., Cozar, J. S. (2003). Argillization processes at the El Berrocal analogue granitic system (Spain): mineralogy, isotopic study and implications for the performance assessment of radwaste geological disposal. *Chemical Geology*, 193, 273-293.

Di Vincenzo, G., Ghiribelli, B., Giorgetti, G., Palmeri, R. (2001). Evidence of a close link between petrology and isotope records: constraints from SEM, EMP, TEM and in situ  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser analyses on multiple generations of white micas (Lantermann Range, Antarctica). *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 3, 389-405.

Drief, A., Schiffman, P. (2004). Very low-temperature alteration of sideromelane in hyaloclastites and hyalotuffs from Kilauea and Mauna Kea volcanoes: implications for the mechanism of palagonite formation. *Clays and Clay Minerals*, 52, 5, 622–634.

Drits, V.A., McCarty, D.K. (2007). The nature of structure-bonded  $\text{H}_2\text{O}$  in illite and leucophyllite from dehydration and dehydroxylation experiments. *Clays and Clay Minerals*, 55, 1, 45-58.

Escuder-Viruete, J., Pérez-Estaún, A. (2006). Subduction-related P–T path for eclogites and garnet glaucophanites from the Samana Peninsula basement complex, northern Hispaniola. *International Journal of Earth Sciences (Geol. Rundsch.)*, 95, 995-1017.

Essene, E. J., (1982). Geologic thermometry and barometry. *Reviews in Mineralogy*, 10, 153-206.

Essene, E. J., (1989). The current status of thermobarometry in metamorphic rocks. *Geological Society Special Publications*, 43, 1-44.

Essene, E. J., Peacor, D. R. (1995). Clay mineral thermometry - a critical perspective. *Clays and Clay Minerals*, 43, 5, 540-553.

Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., Charlet, L., Lanson, B. (2005). Experimental evidence for Ca-chloride ion pairs in the interlayer of montmorillonite. An XRD profile modeling approach. *Clays and Clay Minerals*, 53, 4, 348-360.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., Geoffroy, N., Jacquot E., Drits V. A. (2007). Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, 92, 10, 1731-1743.

Fletcher, C. J. N., Greenwood, H. J. (1978). Metamorphism and structure of Penfold Creek Area, near Quesnel Lake, British Columbia. *Journal of Petrology*, 20, 743–794.

Ganne, J., Bussy, F., Vidal, O. (2003) Multi-stage garnet in the internal Briançonnais basement (Ambin massif, Savoy): New petrological constraints on the blueschist-facies metamorphism in the Western Alps and tectonic implications. *Journal of Petrology*, 44, 7, 1281-1308.

García-Romero, E., Vegas, J., Baldonado, J. L., Marfil R. (2005). Clay minerals as alteration products in basaltic volcanoclastic deposits of La Palma (Canary Island, Spain). *Sedimentary Geology*, 174, 237-253.

Giggenbach, W.F. (1984). Mass-transfer in hydrothermal alteration systems - a conceptual-approach, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 12, 2693-2711.

Gordillo, M. C., Marti, J. (2002). Molecular dynamics description of a layer of water molecules on a hydrophobic surface. *Journal of Chemical Physics*, 117, 7, 3425-3430.

Gordon, T. M., Ghent, E. D., Stout, M. Z. (1991). Algebraic analysis of the biotite-sillimanite isograd in the File Lake area, Manitoba. *Canadian Mineralogist*, 29, 673–686.

Guidotti, C. V., Sassi, F. P. (1998). Petrogenetic significance of Na-K white mica mineralogy. Recent advances for metamorphic rocks. *European Journal of Mineralogy*, 10, 815–854.

Hodges, K. V., Spear, F. S. (1982). Geothermometry, geobarometry and the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  triple point at Mt Moosilauke, New-Hampshire. *American Mineralogist*, 67, 11-1, 1118-1134.

Hoisch, T. D. (1990). Empirical calibration of 6 geobarometers for the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + plagioclase + garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104, 2, 225-234.

Hower, J., Mowatt, T.C., (1966). The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist*, 51, 825-854.

Huang, W.L., Bassett, W.A., Wu, T.C. (1994). Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated-temperatures and pressures monitored using synchrotron-radiation. *American Mineralogist*, 79, 7-8, 683-691.

Inui, M., Toriumi, M. (2002). Prograde pressure–temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 563–580.

Jolivet, L., Rimmele, G., Oberhansli, R., Goffe, B., Candan, O. (2004). Correlation of syn-orogenic tectonic and metamorphic events in the Cyclades, the Lycian nappes and the Menderes massif. Geodynamic implications. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 175, 3, 217-238.

Junfeng, J., Browne, P. R. L. (2000). Relationship between illite crystallinity and temperature in active geothermal systems of new zealand. *Clays and Clay Minerals*, 48, 1, 139-144.

Keller, L.M., De Capitani, C., Abart, R. (2005). A Quaternary Solution Model for White Micas Based on Natural Coexisting Phengite–Paragonite Pairs. *Journal of Petrology*, 46, 10, 2129–2144.

Kidder, S., Ducea, M. N. (2006). High temperatures and inverted metamorphism in the schist of Sierra de Salinas, California. *Earth and Planetary Science Letters*, 241, 422-437.

Koster van Groos, A. F., Guggenheim S. (1984). The effect of pressure on the dehydration reaction of interlayer water in na-montmorillonite (SWY-1). *American Mineralogist*, 69, 9-10, 872-879.

Koster van Groos, A. F., Guggenheim S. (1986). Dehydration of K-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures. *Clays and Clay Minerals*; 34, 3, 281-286.

Lackschewitz, K. S., Botz, R., Garbe-Schonberg, D., Scholten, J., Stoffers, P. (2006) Mineralogy and geochemistry of clay samples from active hydrothermal vents off the north coast of Iceland, *Marine Geology*, 225, 177–190.

Lagarias, J. C., Reeds, J. A., Wright, M. H., Wright, P. E. (1998). Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM Journal of Optimization*, 9, 1, 112–147.

Lang, H. M., Gilotti, J. A. (2007). Partial melting of metapelites at ultrahigh-pressure conditions, Greenland Caledonides, *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 129-147.

Leoni, L., Sartori, F., Tamponi, M. (1998). Compositional variation in K-white micas and chlorites coexisting in Al- saturated metapelites under late diagenetic to low-grade metamorphic conditions (Internal Liguride Units, Northern Apennines, Italy). *European Journal of Mineralogy*, 10, 6, 1321-1339.

Le Hebel, F., Vidal, O., Kienast, J.R., Gapais, D. (2002). Evidence for HP-LT Hercynian metamorphism within the 'Porphyroides' of South Brittany (France). *Comptes Rendus Geoscience*, 334, 3, 205-211

Likhanov, I. I., Reverdatto, V. V., Sheplev, V. S., Verschinin, A. E., Kozlov, P. S. (2001). Contact metamorphism of Fe- and Al-rich graphitic metapelites in the Transangarian region of the Yenisei Ridge, eastern Siberia, Russia. *Lithos*, 58, 55–80.

Lippman, F. (1982). The thermodynamic status of clay minerals. *International Clay Conference 1981*, 475–485. *Developments in Sedimentology* 35, Elsevier, Amsterdam

Liu, C.W., Lin, W.S. (2005). A smectite dehydration model in a shallow sedimentary basin: Model development. *Clays And Clay Minerals*, 53, 1, 55-70.

Liu, J., Ye, K., Sun, M. (2006). Exhumation P–T path of UHP eclogites in the Hong'an area, western Dabie Mountains, China. *Lithos*, 89, 154-173.

Lopez-Munguira, A., Nieto, F., Morata, D. (2002). Chlorite composition and geothermometry: a comparative HRTEM/AEM-EMPA-XRD study of Cambrian basic lavas from the Ossa Morena Zone, SW Spain. *Clay Minerals*, 37, 2, 267-281.

Loucks, R.R. (1991). The bound interlayer H<sub>2</sub>O content of potassic white micas; muscovite-hydromuscovite-hydrophyllite solutions. *American Mineralogist*, 76, 1563-1579.

Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1, 1-10.

Malasoma, A., Marroni, M., Musumeci, G., Pandolfi, L. (2006). High-pressure mineral assemblage in granitic rocks from continental units, Alpine Corsica, France. *Geological Journal*, 41, 1, 49-59.

Mas, A., Patrier, P., Beaufort, D., Genter, A. (2003). Clay-mineral signatures of fossil and active hydrothermal circulations in the geothermal system of the Lamentin Plain, Martinique. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 124, 195-218.

Mas, A., Guisseau, D., Patrier Mas P., Beaufort, D., Genter, A., Sanjuan, B., Girard, J. P. (2006). Clay minerals related to the hydrothermal activity of the Bouillante geothermal field (Guadeloupe). *Journal of Volcanology and Geothermal research*, 158, 380-400.

Massonne, H-J., Szpurka, Z. (1997). Thermodynamic properties of white micas on the basis of high pressure experiments in the systems  $K_2O$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  and  $K_2O$ - $FeO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ . *Lithos*, 41, 229-250.

Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Rinnert, E., Robert, J.L. (2005). Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. *American Mineralogist*, 90, 1, 166-172.

Mishra, B., Upadhyay, D., Bernhardt, H. J. (2006). Metamorphism of the host and associated rocks at the Rajpura–Dariba massive sulfide deposit, Northwestern India. *Journal of Asian Earth Sciences*, 26, 21-37

Moore, D. M., Hower, J. (1986). Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. *Clays and Clay Minerals*, 34, 4, 379-384.

Niu, B., Yoshimura, T., Hirai, A. (2000). Smectite diagenesis in neogene marine sandstone and mudstone of the Niigata Basin, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 48, 1, 26-4.



Ooteman, A., Ferrow, E. A., Lindh, A. (2003). An electron microscopy study of deformation microstructures in granitic mylonites from southwestern Sweden, with special emphasis on the micas. *Mineralogy and Petrology*, 78, 255–268.

Ota, T., Terabayashi, M., Katayama I. (2004). Thermobaric structure and metamorphic evolution of the Iratsu eclogite body in the Sanbagawa belt, central Shikoku, Japan. *Lithos*, 73, 95-126.

Page, F. Z., Armstrong, L. S., Essene, E. J., Mukasa, S. B. (2007). Prograde and retrograde history of the Junction School eclogite, California, and an evaluation of garnet–phengite–clinopyroxene thermobarometry. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 153, 533-555.

Parra, T., Vidal, O. and Agard, P. (2002). A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 706-732.

Pigage, L. C. (1982). Linear regression analysis of sillimanite-forming reactions at Azure Lake, British Columbia. *Canadian Mineralogist*, 20, 349–378.

Pigage, L. C., Greenwood, H. J. (1982). Consistent estimates of pressure and temperature; the staurolite problem. *American Journal of Science*, 282, 7, 943–969.

Pokrovsky, O.S., Mielczarski, J.A., Barres, O., Schott, J. (2000). Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation, *Langmuir*, 16, 6, 2677-2688.

Potel, S. (2007). Very low-grade metamorphic study in the pre-Late Cretaceous terranes of New Caledonia (southwest Pacific Ocean). *Island Arc*, 16, 291–305.

Preinfalk, C., Kostitsyn, Y., Morteani, G. (2002). The pegmatites of the Nova Era-Itabira-Ferros pegmatite district and the emerald mineralisation of Capoeirana and Belmont (Minas Gerais, Brazil): geochemistry and Rb-Sr dating. *Journal of South American Earth Sciences*, 14, 8, 867-887.

Ransom, B., Helgeson, H.C. (1994). A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite. *American Journal of Science*, 294, 449-484.

Rolfo, F., Compagnoni, R., Wu, W., Xu, S. (2004). A coherent lithostratigraphic unit in the coesite-eclogite complex of Dabie Shan, China: geologic and petrologic evidence. *Lithos*, 73, 71-94.

Schmid, R., Franz, L., Oberhänsli, R., Dong, S. (2000). High Si-phengite, mineral chemistry and P-T evolution of ultra-high-pressure eclogites and calc-silicates from the Dabie Shan, eastern PR China. *Geological Journal*, 35, 3-4, 185-207.

Slonimskaya, M. V., Besson, G., Daynyak, L. G., Tchoubar, C., Drits, V. A. (1986). Interpretation of the IR spectra of celadonites, glauconites in the region of OH-stretching frequencies. *Clay Minerals*, 21, 377-388.

Tillick, D. A., Peacor, D. R., Mauk, J. L. (2001). Genesis of dioctahedral phyllosilicates during hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. The golden cross epithermal ore deposit, New Zealand, *Clays and Clay Minerals*, 49, 2, 126-140.

Timón, S. M., Moro, M. C., Cembranos, M. L., Fernández, A., Crespo, J. L. (2007). Contact metamorphism in the Los Santos W skarn (NW Spain). *Mineralogy and Petrology*, Volume 90, 1-2, 109-140.

Topuz, G., Altherr, R., Satir, M., Schwarz, W. H. (2004). Low-grade metamorphic rocks from the Pular complex, NE Turkey: implications for the pre-Liassic evolution of the Eastern Pontides. *International Journal of Earth Sciences (Geol. Rundsch.)*, 93, 72-91.

Tracy, R. J. (1978). High-grade metamorphic reactions and partial melting in pelitic schist, West-Central Massachusetts, *American Journal of Science*, 278, 2, 150-178.

Trotet F., Vidal O., Jolivet L. (2001). Exhumation of Syros and Sifnos metamorphic rocks (Cyclades, Greece). New constraints on the P-T paths. *European Journal of Mineralogy*, 13, 5, 901-920.

Vazquez, M., Abad, I., Jimenez-Millan, J., Rocha, F. T., Fonseca, P. E., Chamine, H. I. (2007). Prograde epizonal clay mineral assemblages and retrograde alteration in tectonic basins controlled by major strike-slip zones (W. Iberian Variscan chain). *Clay minerals*, 42, 109-128.

Vidal, O., Parra, T. (2000). Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geological Journal*, 35, 3-4, 139-161.

Vidal, O., Parra, T. and Trotet, F (2001). A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100-600°C, 1-25 kbar P-T range. *American Journal of Science*, 301, 557-592.

Vidal, O., Parra T., Vieillard, Ph. (2005). Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorites: Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, 90, 2-3, 347-358

Vidal, O., DeAndrade, V., Lewin, E., Munoz, M., Parra, T., Pascarelli, S. (2006). P-T-deformation-Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping. Application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan). *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 669-683.

Vidal, O., Dubacq, B. (2009). Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and aH<sub>2</sub>O. Submitted to *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Wang, G.F., Banno, S.H. (1987). Nonstoichiometry of interlayer cations in micas from low-grade to middle-grade metamorphic rocks in the ryoke and the sambagawa belts, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97, 3, 313-319

Wu, T-C, Bassett, W.A., Huang, W-L., Guggenheim, S. and Koster van Groos, A.F. (1997). Montmorillonite under high H<sub>2</sub>O pressure: Stability of hydrate phases, rehydration hysteresis, and the effect of interlayer cations. *American Mineralogist*, 82, 69-78.

Yamato, P., Agard, P., Goffe, B., De Andrade, V., Vidal, O., Jolivet, L. (2007). New, high-precision P-T estimates for Oman blueschists: implications for obduction, nappe stacking and exhumation processes. *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 6, 657-682.

Ylagan, R. F., Altaner, S. P., Pozzuoli, A. (2000). Reaction mechanisms of smectite illitization associated with hydrothermal alteration from Ponza Island, Italy. *Clays and Clay Minerals*, 48, 6, 610-631.

Zhang, J. X., Meng, F. C., Wan, Y. S. (2007). A cold Early Palaeozoic subduction zone in the North Qilian Mountains, NW China: petrological and U-Pb geochronological constraints. *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 285-304.

Zhao, Z. Y., Wei, C. J., Fang, A. M. (2005). Plastic flow of coesite eclogite in a deep continent subduction regime: Microstructures, deformation mechanisms and rheologic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 237, 209-222.

Zviagina, B.B., McCarty, D.K., Srodon, J., Drits, V.A. (2004). Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations. *Clays and Clay Minerals*, 52, 4, 399-410.

## **1.9. Appendix**

The possibility of having more than  $(1 - IC)$  mol  $H_2O$  in the interlayer of smectite requires the definition of new interlayer sites compared to illite and mica. Four interlayer sites (*A1* to *A4*) that are progressively filled by water when hydration increases are necessary to account for the 0w to 3w states:

- For smect0w and illite with  $H_2O \leq (1 - IC)$ , water is incorporated into the site *A1*, which corresponds to the cation-free interlayer site of micas with  $IC < 1$  and pyrophyllite.
- For smectite with a basal distance  $> 10A$  (smect.1w to 3w) and  $H_2O > (1 - IC)$ , water is also incorporated on the sites *A2*, *A3* and *A4*. It is assumed that the ratio of  $H_2O/IC$  is constant

over all these sites. Water is first incorporated on A1 until  $(H_2O + IC)_{A1} = 1$ , then on A2 until  $(H_2O + IC)_{A2} = 1$ , on A3 until  $(H_2O + IC)_{A3} = 2$  and finally on A4.

Tables A1 presents the repartition of elements in end-members and on crystallographic sites for phengites, illites and smectites on the traditional tetrahedral, octahedral and first interlayer sites. Table A2 focuses on the distribution of water and cations on smectites interlayer sites A2, A3 and A4.

With this formalism, the ideal part of the activities of the  $Prl.mH_2O_{nw}$  end-members are calculated with the following general formula:

$$a_{ideal}(Prl.mH_2O_{nw}) = (XSi_{T1})^2 \cdot (XSi_{T2})^2 \cdot (XAl_{M2M3})^2 \cdot (Xv_{M1}) \cdot \prod_0^n (XH_2O)_{An} \cdot Xv_{An+1} \quad (A1)$$

For all interactions and/or ternary interactions summed on *each* site with  $c$  cations, non-ideal activity coefficient  $\gamma_m$  is calculated as (Berman 1991, Parra et al. 2002):

$$n_s \cdot RT \cdot \ln \gamma_m = \sum_{j=1}^{nc-1} \sum_{k=j}^{nc} \sum_{\substack{l=j \\ l \neq k}}^{nc} WG_{jkl} X_j X_k X_l \left( \frac{Q_m}{X_m} - 2 \right) \quad (A2)$$

Where  $Q_m$  is the number of j, k and l subscripts that are equal to  $m$  and  $WG_{jkl} = (WH - T^*WS + (P-I)^*WV)_{jkl}$ . In this expression, ternary interaction parameters ( $j \neq k \neq l$ ) are exclusively functions of the binary interaction parameters:

$$W_{jkl} = (W_{jjk} + W_{jkk} + W_{jjl} + W_{jll} + W_{kkl} + W_{kll}) / 2 \quad (A3)$$

In the case of the  $Prl.mH_2O_{nw}$  end-members, the non-ideal part of the  $Prl.mH_2O_{nw}$  end-members is calculated with the following formula:

$$RT \cdot \ln \gamma_{Prl.mH_2O_{nw}} = \sum_{TOT} \left( \sum_{j=1}^{nc-1} \sum_{k=j}^{nc} \sum_{\substack{l=j \\ l \neq k}}^{nc} WG_{jkl} X_j X_k X_l \left( \frac{Q_m}{X_m} - 2 \right) \right) + \sum_{A1}^{An} \left( \sum_{j=1}^{nc-1} \sum_{k=j}^{nc} \sum_{\substack{l=j \\ l \neq k}}^{nc} WG_{jkl} X_j X_k X_l \left( \frac{Q_m}{X_m} - 2 \right) \right) \quad (A4)$$

In equations (A1) and (A4), the contribution of the 2:1 sites to the activity of the  $\text{Pr}l.m\text{H}_2\text{O}_{\text{nw}}$  end-members is the same, so that equilibrium constant  $K_{R3}$ ,  $K_{R4}$ ,  $K_{R5}$  and  $K_{R6}$  do not depend on the 2:1 layers composition, as illustrated below for  $K_{R3}$ :

$$K_{R3} = \frac{a_{\text{Pr}l.0\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Pr}l.1\text{H}_2\text{O}_{0w}}} = \frac{X_{v_{Al}} \cdot \gamma(\text{Pr}l.0\text{H}_2\text{O})}{X_{H_2O_{Al}} \cdot \gamma(\text{Pr}l.1\text{H}_2\text{O}_{0w})} = \frac{X_{v_{Al}} \cdot \exp\left(RT\left(\sum_{TOT} + \sum_{Al}^V\right)\right)}{X_{H_2O_{Al}} \cdot \exp\left(RT\left(\sum_{TOT} + \sum_{Al}^H\right)\right)} \quad (\text{A5})$$

$$= \frac{X_{v_{Al}} \cdot \exp\left(RT \sum_{Al}^V\right)}{X_{H_2O_{Al}} \cdot \exp\left(RT \sum_{Al}^H\right)}$$

where  $\sum_{TOT}$  stands for the first term of equation (A4), and  $\sum_{Al}^V$  and  $\sum_{Al}^H$  represent all the non ideal interactions involving vacancies and  $\text{H}_2\text{O}$  on  $Al$ .

End-member / Element	Tetrahedrons		Octahedrons		Interlayer sheet
	(T1)	(T2) <sub>2</sub>	(M2 + M3) <sub>2</sub>	M1	Al
Musc	Si <sub>2</sub>	SiAl	Al <sub>2</sub>	□	K
Pg	Si <sub>2</sub>	SiAl	Al <sub>2</sub>	□	Na
Mrg	Si <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub>	□	Ca
MgCel	Si <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub>	AlMg	□	K
FeCel	Si <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub>	AlFe	□	K
Phl	Si <sub>2</sub>	SiAl	Mg <sub>2</sub>	Mg	K
Ann	Si <sub>2</sub>	SiAl	Fe <sub>2</sub>	Fe	K
Prl	Si <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub>	□	□
Prl.mH <sub>2</sub> O <sub>nw</sub>	Si <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub>	□	H <sub>2</sub> O
Al	0	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	0	0
Fe + Mg	0	0	2-Al <sup>VI</sup>	(Fe+Mg) <sub>total</sub> - (Fe+Mg) <sub>M2+M3</sub>	0
Mg	0	0	X <sub>Mg</sub> *(Fe+Mg) <sub>M2+M3</sub>	X <sub>Mg</sub> *(Fe+Mg) <sub>M1</sub>	0
Fe	0	0	(1-X <sub>Mg</sub> )*(Fe+Mg) <sub>M2+M3</sub>	(1-X <sub>Mg</sub> )*(Fe+Mg) <sub>M1</sub>	
□	0	0	0	1-(Fe+Mg) <sub>M1</sub>	1-(K+Na+Ca+H <sub>2</sub> O)
K	0	0	0	0	K
Na	0	0	0	0	Na
Ca	0	0	0	0	Ca
H <sub>2</sub> O	0	0	0	0	H <sub>2</sub> O

Table A1. Element site repartition in end-members and algorithm of repartition of elements in phengites, illites and smectites (excluding A2, A3 and A4 presented in Table A2). Prl.mH<sub>2</sub>O<sub>nw</sub> codes for all hydrated end-members.

End-member / Element	Interlayer sheet				
	A1	A2	(A3) <sub>2</sub>	(A4) <sub>3</sub>	
Prl	□	□	□ <sub>2</sub>	□ <sub>3</sub>	Hydration state
Prl.1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	□	□ <sub>2</sub>	□ <sub>3</sub>	
Prl.2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	□ <sub>2</sub>	□ <sub>3</sub>	
Prl.4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	□ <sub>3</sub>	
Prl.7H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	
□	1-(K+Na+Ca+H <sub>2</sub> O)	1	2	3	If nH <sub>2</sub> O <= 1-(K+Na+Ca) No water layer, but water can be present: R3
K	K	0	0	0	
Na	Na	0	0	0	
Ca	Ca	0	0	0	
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	0	0	0	
□	0	1-(H <sub>2</sub> O + K+Na+Ca) A2	2	3	If 1-(K+Na+Ca) < nH <sub>2</sub> O <= 2-(K+Na+Ca) Dehydration of the first H <sub>2</sub> O layer: R4
K	K/Σ <sup>XII</sup>	K-K <sub>A1</sub>	0	0	
Na	Na/Σ <sup>XII</sup>	Na-Na <sub>A1</sub>	0	0	
Ca	Ca/Σ <sup>XII</sup>	Ca-Ca <sub>A1</sub>	0	0	
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Σ <sup>XII</sup>	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O <sub>A1</sub>	0	0	
□	0	0	2-(H <sub>2</sub> O + K+Na+Ca) <sub>A3</sub>	3	If 2-(K+Na+Ca) < nH <sub>2</sub> O <= 4-(K+Na+Ca) Dehydration of the second H <sub>2</sub> O layer: R5
K	K/Σ <sup>XII</sup>	K/Σ <sup>XII</sup>	K-K <sub>A1+A2</sub>	0	
Na	Na/Σ <sup>XII</sup>	Na/Σ <sup>XII</sup>	Na-Na <sub>A1+A2</sub>	0	
Ca	Ca/Σ <sup>XII</sup>	Ca/Σ <sup>XII</sup>	Ca-Ca <sub>A1+A2</sub>	0	
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Σ <sup>XII</sup>	H <sub>2</sub> O/Σ <sup>XII</sup>	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O <sub>A1+A2</sub>	0	
□	0	0	0	3-(H <sub>2</sub> O+K+Na+Ca) <sub>A4</sub>	If 4-(K+Na+Ca) < nH <sub>2</sub> O <= 7-(K+Na+Ca) Dehydration of the third H <sub>2</sub> O layer: R6
K	K/Σ <sup>XII</sup>	K/Σ <sup>XII</sup>	2*(K/Σ <sup>XII</sup> )	K-K <sub>A1+A2+A3</sub>	
Na	Na/Σ <sup>XII</sup>	Na/Σ <sup>XII</sup>	2*(Na/Σ <sup>XII</sup> )	Na-Na <sub>A1+A2+A3</sub>	
Ca	Ca/Σ <sup>XII</sup>	Ca/Σ <sup>XII</sup>	2*(Ca/Σ <sup>XII</sup> )	Ca-Ca <sub>A1+A2+A3</sub>	
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Σ <sup>XII</sup>	H <sub>2</sub> O/Σ <sup>XII</sup>	2*(H <sub>2</sub> O/Σ <sup>XII</sup> )	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O <sub>A1+A2+A3</sub>	

Table A2. Element site repartition in the interlayer sheet for Prl end-members and algorithm of repartition specific to smectites.  $\Sigma^{XII} = nH_2O + K + Na + Ca$ .

## **Chapitre III : Applications thermobarométriques du modèle de solution solide des phyllosilicates dioctaédriques alumineux**

Comme cela a été présenté dans l'article précédent, calculer le déplacement de l'équilibre mica - quartz - eau en fonction de l'état d'hydratation permet d'obtenir une ligne dans l'espace P-T. Le long de cette ligne, le phyllosilicate considéré est en équilibre avec le quartz et l'eau, et son état d'hydratation diminue avec l'augmentation de P et T.

Il est très rapide de calculer cet équilibre, et l'on peut donc facilement appliquer cette technique aux images élémentaires de phengites obtenues à la microsonde électronique. Nous avons calculé cet équilibre pour chacun des pixels de deux images microsonde. Chacune des lignes calculées (de la forme  $T = a.P + b$ ) est caractérisée par une pente (égale à  $a = 1/\alpha$ , avec  $\alpha$  la pente dans la représentation conventionnelle de l'espace P-T, où P est en ordonnées) et une température à l'origine (à pression égale à 0.1 MPa). Nous avons trouvé très pratique de représenter cette température en fonction de la pente  $\alpha$ .

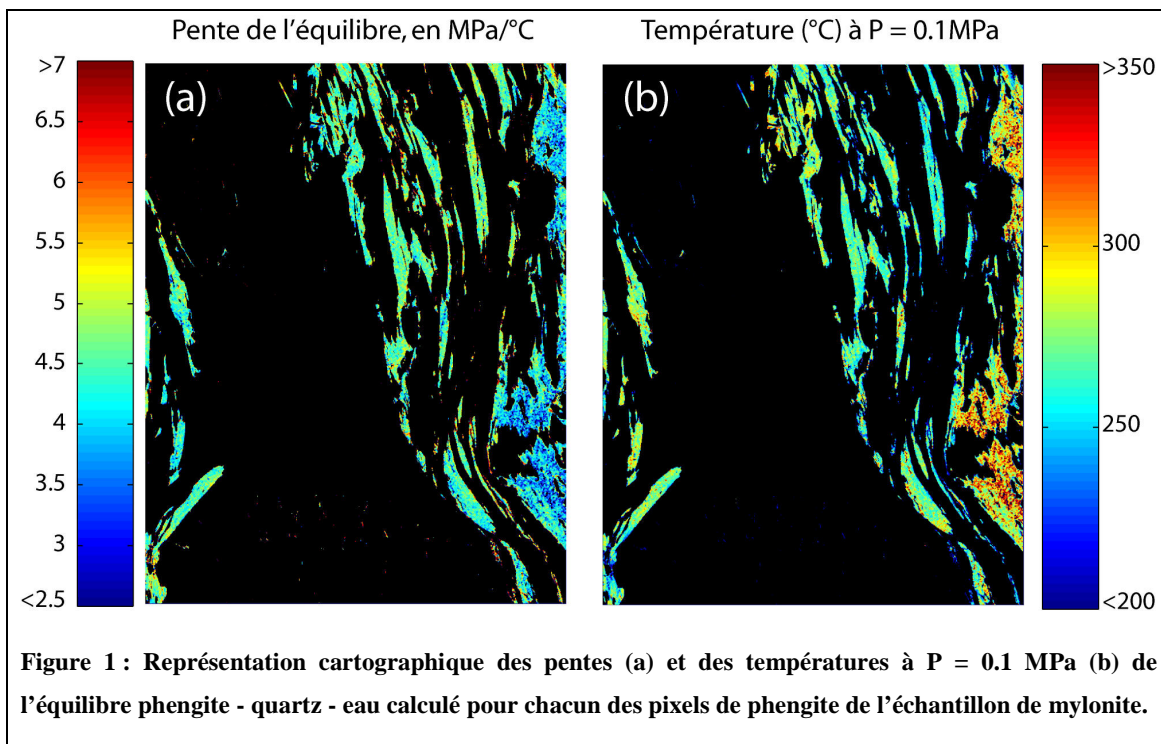
### **1. Application thermobarométrique de l'équilibre phengite - quartz - eau pour la mylonite du Nevada**

Le premier échantillon étudié est la mylonite à chlorites et phengites provenant de la *northern Snake Range (Nevada)* présentée en première partie de ce travail, pour laquelle nous avons réalisé des masques de phases (Partie I, Chapitre 2, Figure 4), représenté la teneur en silice des phengites (Partie I, Chapitre 2, Figure 5) et calculé les températures de formation des chlorites avec le thermomètre empirique de Cathelineau (1988) (Partie I, Chapitre 2, Figure 6). Cet échantillon présente deux générations de phengites. Les phengites tardives qui ont cristallisé durant la déformation mylonitique datée du Tertiaire (fin Crétacé (80-90 Ma) : Platt et al., in prep; Lee & Fischer, 1985) sont faciles à distinguer des phengites plus anciennes présentes depuis le pic de métamorphisme plus ancien. Les phengites tardives sont bien cristallisées, associées aux veines de quartz et alignées selon la fabrique mylonitique, tandis que les phengites plus anciennes se présentent sous formes de grains intensivement



déformés. Sur notre lame mince, ces mêmes phengites sont en contact avec le disthène (Partie I, Chapitre 2, Figure 4).

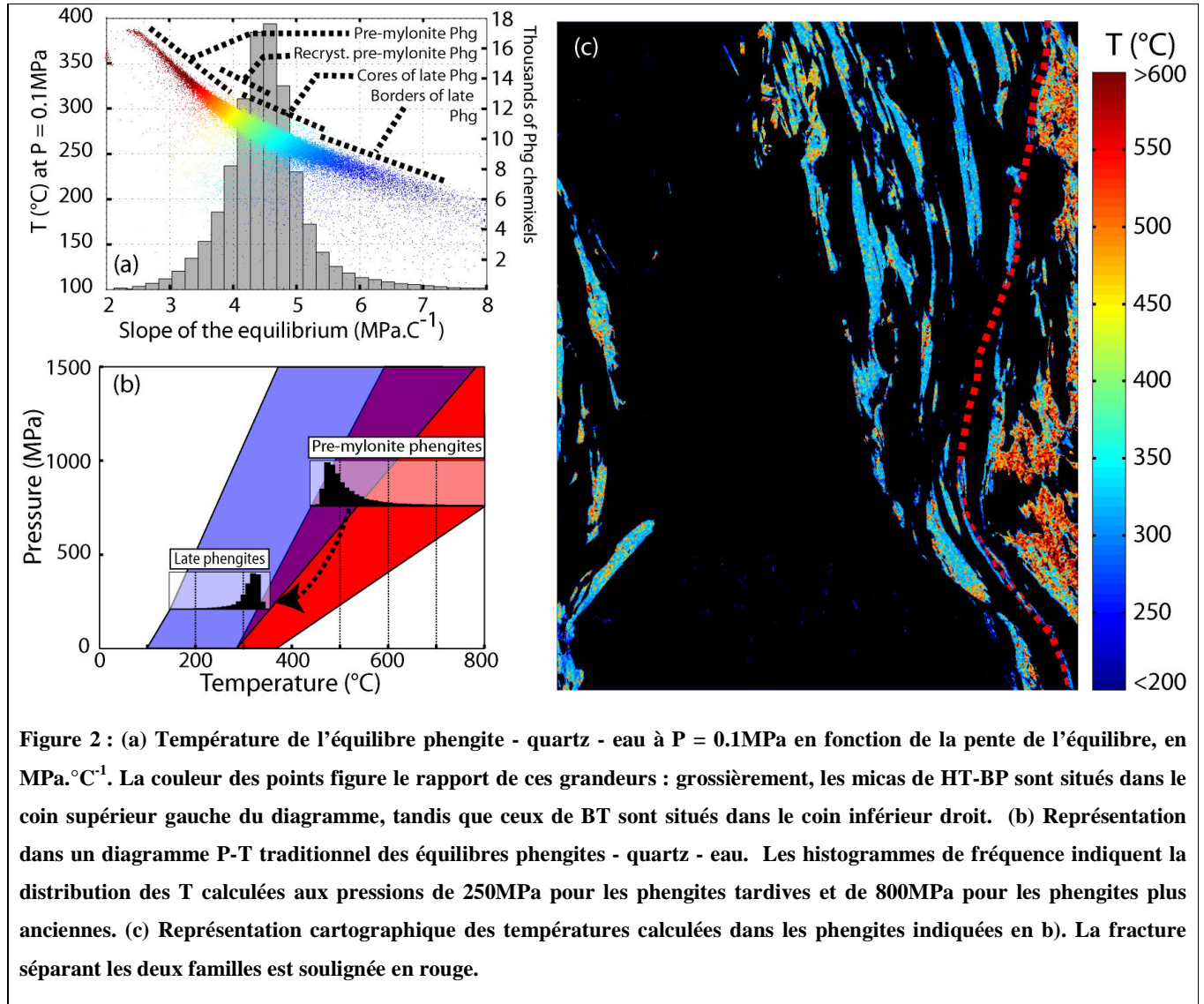
Nous avons calculé l'équilibre illite - quartz - eau pour chacun des pixels du masque des phengites. La représentation cartographique des pentes (a) et des températures à  $P = 0.1$  MPa de l'équilibre phengite - quartz - eau est fournie en Figure 1. Il y apparaît que les conditions P-T calculées (pente de la droite et température à  $P = 0.1$  MPa) dépendent de la localisation de la phengite dans l'échantillon. On discerne facilement sur la Figure 1 les deux générations de phengites. Les micas tardifs (au centre et à gauche sur la cartographie) présentent des *pentes plus fortes* et des *températures à  $P = 0.1$  MPa plus faibles* que les micas plus anciens (à droite). Cela indique que les équilibres des phengites tardives se dirigent vers les plus hautes pressions et basses températures que pour les phengites plus anciennes.



La température de 280 °C (Figure 1 b) semble séparer les deux familles de phengites. Il est intéressant de noter que les deux familles de phengites sont séparées par une fracture (d'origine mylonitique), à droite de laquelle les anciennes phengites ne se sont pas rééquilibrées. La fracture est bien visible sur la Figure 3 de la partie I, Chapitre 2, en microphotographie comme sur les cartes élémentaires. Elle apparaît avoir joué le rôle de barrière chimique, ce qui indique un fort contrôle microstructural sur les zonations chimiques.

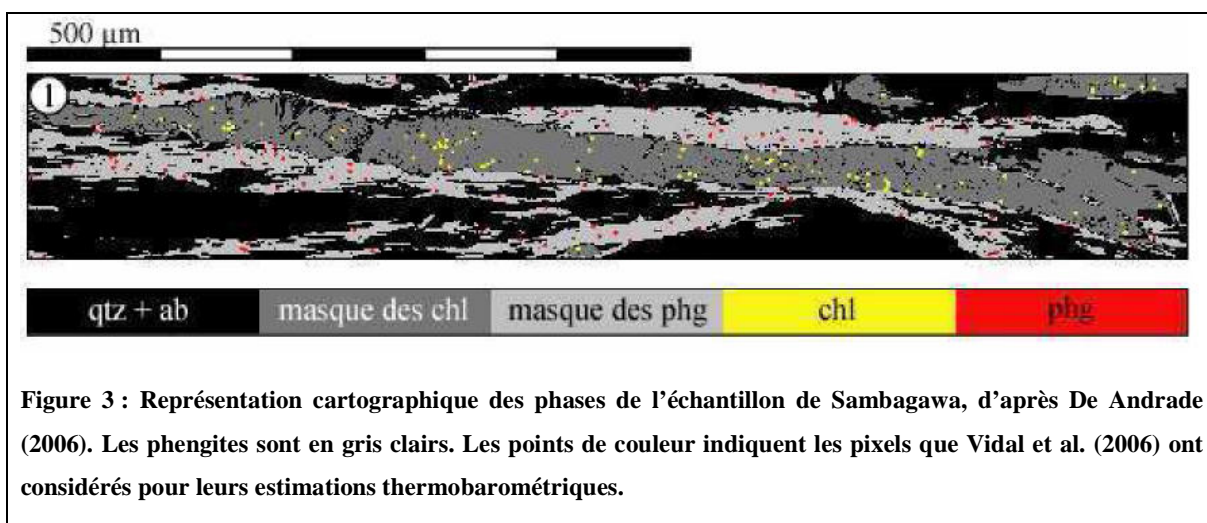
La Figure 2 a) propose une autre représentation de l'information thermobarométrique, où la température à  $P = 0.1$  MPa est présentée en fonction de la pente de l'équilibre. L'histogramme de fréquence des températures à  $P = 0.1$  MPa est fourni en fond de la Figure 2 a) ; il indique que la majorité des phengites de cet échantillon fait partie de la famille des phengites tardives.

Grâce à ces équilibres, on peut estimer très simplement  $T$  en fonction de  $P$  pour chaque mica. Nous pouvons considérer que la cristallisation des phengites tardives a eu lieu vers  $P = 250$  MPa. Cette valeur est proche de celle de 300 MPa obtenue par équilibre chlorite - phengite (avec nos nouvelles données thermodynamiques) et compatible avec la géométrie de la rampe où a eu lieu la mylonitisation, (Cooper et al., in prep.). Il est également possible de considérer que la cristallisation des micas de la seconde famille, liés au pic de métamorphisme, a eu lieu vers 800 MPa (cette valeur a été obtenue par thermobarométrie traditionnelle grenat - biotite [GARB], grenat - muscovite - biotite - plagioclase [GMBP], et grenat - silicate d'alumine - plagioclase - quartz [GASP] par Lewis et al., 1999 et Cooper et al., in prep.). Nous sommes donc en mesure de proposer une température de formation aux pressions indiquées pour chacun des micas. Le résultat de ce calcul est présenté dans un diagramme  $P$ - $T$  traditionnel en Figure 2 b) et en représentation cartographique en Figure 2 c). Les champs bleu et rouge en Figure 2 b) contiennent respectivement les équilibres des phengites tardives et des phengites liées au pic de métamorphisme. On observe deux pics de  $T$  de cristallisation des phengites, centrés sur  $350^{\circ}\text{C}$  environ pour les phengites tardives et sur  $480^{\circ}\text{C}$  pour les phengites plus anciennes. La fracture séparant les deux types de phengites a été soulignée en rouge sur la Figure 2 c). Les températures calculées pour les phengites tardives sont compatibles avec les estimations obtenues par thermométrie calcite - dolomite (Cooper et al., in prep.).



## **2. Application thermobarométrique de l'équilibre phengite - quartz - eau pour la métapélite de Sambagawa**

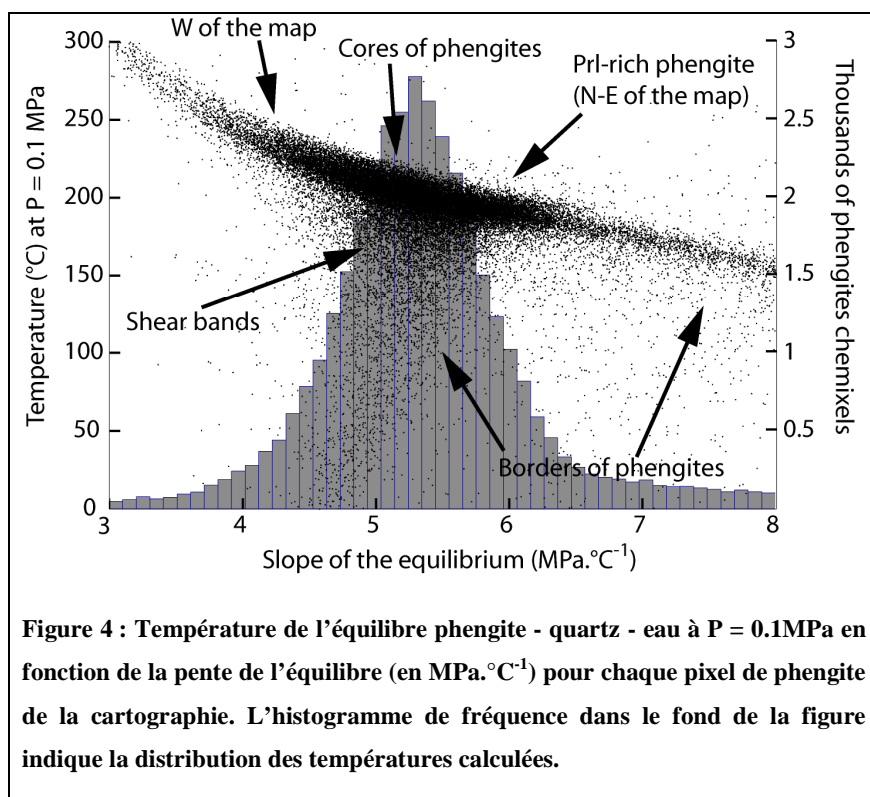
Le second échantillon sur lequel nous avons appliqué notre méthode est une métapélite provenant de la ceinture métamorphique de Sambagawa. Cet échantillon présente de nombreuses chlorites et phengites, très déformées. Vidal et al. (2006) ont déjà étudié en profondeur cet échantillon. Ces auteurs ont procédé à l'analyse thermobarométrique de l'échantillon par la méthode des équilibres chlorite-phengite suivant le modèle de Parra et al. (2002) pour les phengites. Ils ont trouvé des résultats en bon accord avec les précédentes estimations thermobarométriques (Higashimo, 1975; 1990a, 1990b; Enami, 1983; Enami et al., 1994; Inui and Toriumi, 2002). Nous avons repris la cartographie élémentaire obtenue à la microsonde électronique par Vidal et al. (2006), comme illustré en Figure 3.



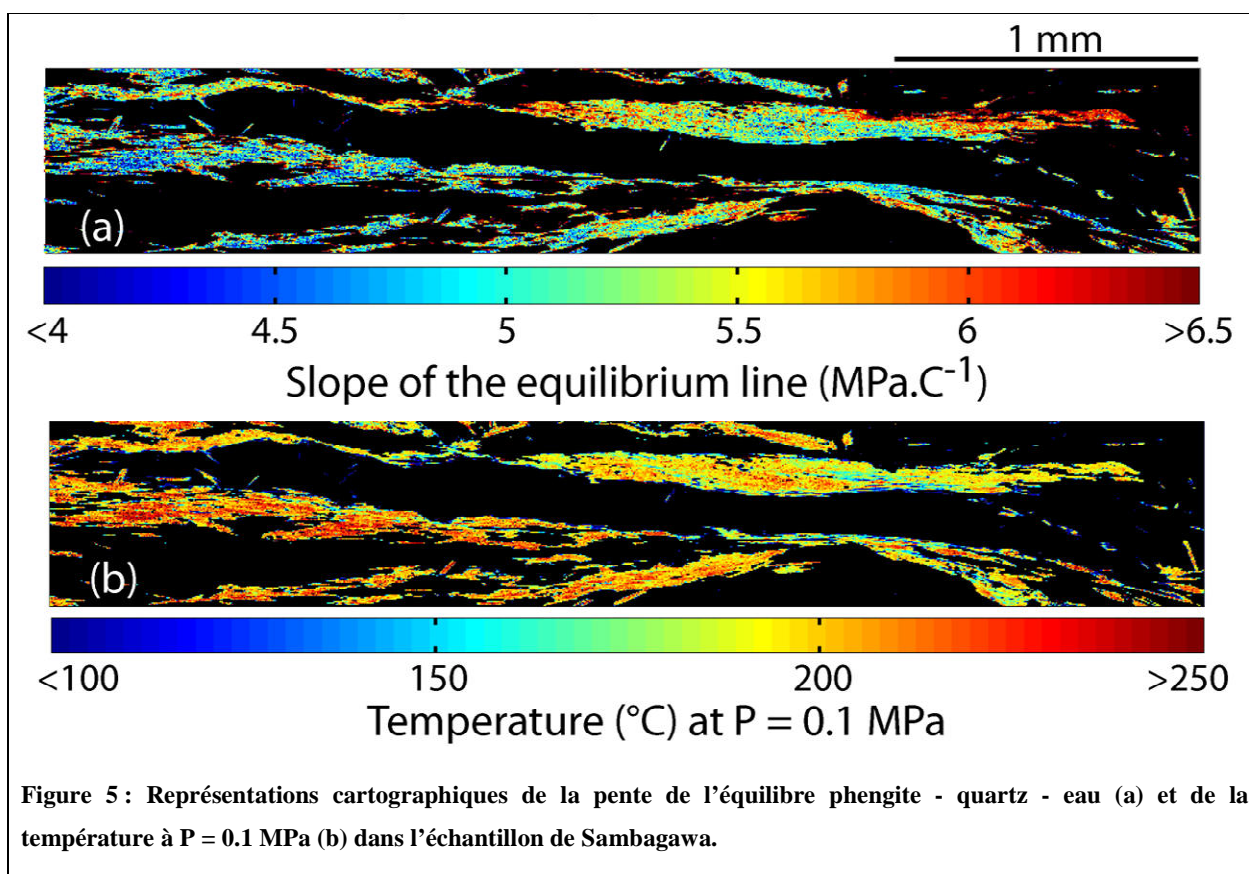
**Figure 3 : Représentation cartographique des phases de l'échantillon de Sambagawa, d'après De Andrade (2006). Les phengites sont en gris clairs. Les points de couleur indiquent les pixels que Vidal et al. (2006) ont considérés pour leurs estimations thermobarométriques.**

Nous avons procédé comme précédemment au calcul de la ligne d'équilibre de la réaction phengite - quartz - eau en faisant varier l'état d'hydratation. Les résultats sont présentés en Figure 4 et Figure 5. Dans la Figure 4, nous avons adopté la même représentation que précédemment, où la température de l'équilibre phengite - quartz - eau est présentée en fonction de la pente de l'équilibre. Les flèches indiquent la position des pixels de phengites dans la lame et sur la Figure 5. Vidal et al. (2006) ont identifié quatre groupes aux compositions semblables dans cette lame, que nous retrouvons ici différenciés par leurs

conditions d'équilibres. Sur la gauche de la cartographie se trouve un groupe de phengites riches en paragonite pour lesquelles l'équilibre phengite - quartz - eau présente les plus hautes T et les plus faibles pentes. Au centre de la cartographie se trouve une longue phengite traversée par des bandes de cisaillement. Le coeur de cette phengite présente des pentes de l'ordre de  $5 \text{ MPa} \cdot \text{C}^{-1}$  et des T d'environ  $200^\circ\text{C}$  pour  $P = 0.1 \text{ MPa}$  (Figure 4). Les bandes de cisaillement sont riches en pyrophyllite et en biotite, elles ont des T à  $P = 0.1 \text{ MPa}$  plutôt faibles en regard de leur pente de  $5 \text{ MPa} \cdot \text{C}^{-1}$ . Ce sont dans ces analyses que sont apparus les artefacts de HP-BT dont nous avons discuté l'origine dans l'article précédent. Le dernier groupe identifié par Vidal et al. (2006) est composé des phengites situées sur la droite de la cartographie, riches en pyrophyllite. Elles présentent des T à  $P = 0.1 \text{ MPa}$  plutôt faibles ( $\sim 180^\circ\text{C}$ ) et des pentes plutôt élevées. Le nuage de points en Figure 4 montre deux tendances supplémentaires, respectivement vers les fortes pentes et vers les basses températures. Les points qui constituent ces deux tendances sont situés sur les bordures des minéraux, comme indiqué sur la Figure 4.





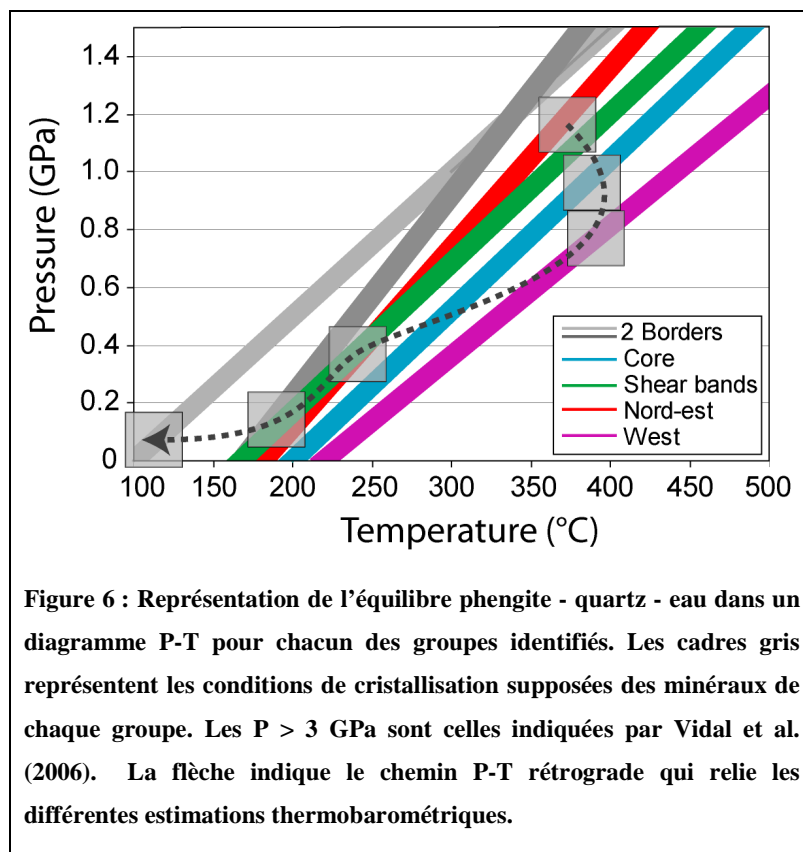


**Figure 5 :** Représentations cartographiques de la pente de l'équilibre phengite - quartz - eau (a) et de la température à P = 0.1 MPa (b) dans l'échantillon de Sambagawa.

Vidal et al. (2006) ont procédé à l'analyse thermobarométrique par la méthode des multi-équilibres chlorite-phengite des quatre groupes qu'ils ont identifié. Nous avons utilisé leurs estimations pour proposer des températures de formation propres à chacun des groupes que nous observons, comme illustré en Figure 6. Les phengites riches en pyrophyllite s'équilibrent avec les chlorites à HP (1.1GPa), ce qui est compatible avec une température d'environ 375°C selon notre modèle. Les phengites au centre de l'image s'équilibrent à environ 0.95 GPa, soit environ 390°C selon notre modèle, et celles riches en paragonite à 0.7 GPa environ, ce qui correspond à 390°C également. A 0.4 GPa, les phengites des bandes de cisaillement qui présentent l'artefact HP-BT s'équilibrent en moyenne à 250°C. Relier ces groupes permet de retracer un trajet P-T rétrograde, comme cela est indiqué sur la Figure 6.

Les bordures des phengites ont deux tendances différentes (très forte pente ou très basse température) sur la Figure 4. Nous proposons selon ce chemin simple une température de formation pour chacune d'entre elles. Ces minéraux clairement tardifs ont cristallisé à la fin du chemin rétrograde, et donc à BP. Une température d'environ 180°C est compatible avec les bordures aux pentes très fortes ; une température d'environ 110 °C est compatible avec les bordures tendant vers les températures les plus faibles.

Les températures que nous proposons apparaissent plus froides que celles données par Vidal et al. (2006) de 20 à 30 °C pour chacune des estimations P-T aux pressions données par ces auteurs.



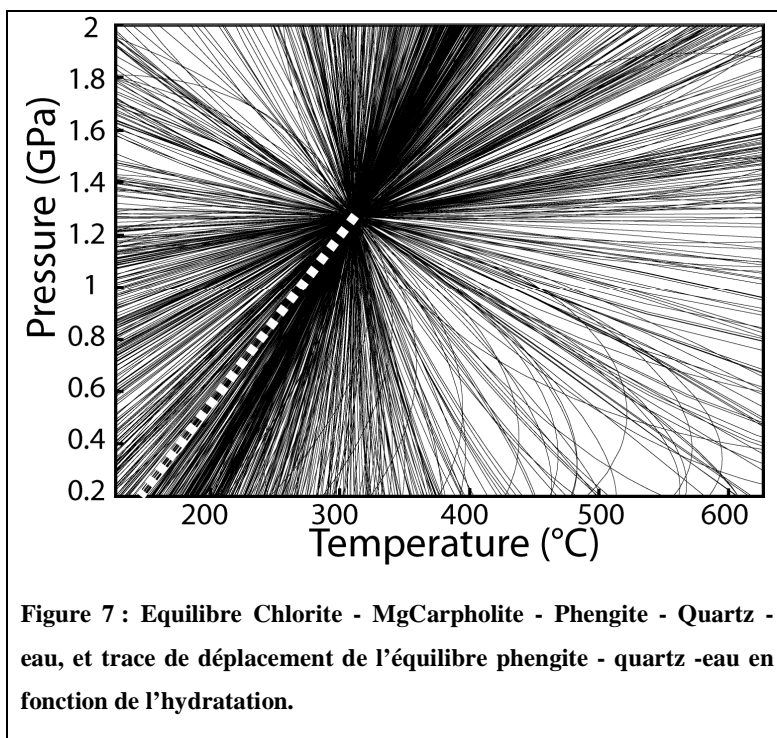
### 3. Compatibilité de notre modèle avec les équilibres de haute pression - basse température

Nous fournissons dans l'article #2 un exemple d'estimation P-T par la méthode des équilibres chlorite - phengite. Dans cet article, nous concluons que si le modèle thermodynamique des phengites de Parra et al. (2002) permet l'apparition d'équilibres HP-BT irréalistes, c'est parce qu'il ne permet pas la prise en compte de l'hydratation des phengites très lacunaires de basse température. Cela ne signifie pas qu'il ne puisse exister des équilibres à haute pression impliquant des phengites avec une faible somme interfoliaire.

La Figure 7 présente le résultat du calcul de la composition de la phengite en équilibre avec chlorite et carpholite à HP-BT. Les compositions de chlorite et de carpholite à l'équilibre

ont été choisies à partir d'un échantillon du Péloponnèse étudié par Agard (1999). L'équilibre se trouve à ~12.5GPa et 315°C. Il existe 684 équilibres chlorite - carpholite - phengite - quartz - eau dans le système KFMASH parmi lesquels 8 seulement sont indépendants si l'on omet les pôles ferreux FeCarpholite et annite. Nous avons utilisé le modèle thermodynamique de Vidal et al. (2006) pour la chlorite (de composition  $\text{Mg}_{1.75}\text{Fe}_{3.36}\text{Al}_{2.71}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) et celui de Vidal et al. (1992) pour la carpholite (de composition  $\text{Mg}_{0.44}\text{Fe}_{0.56}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ ), et avons calculé par minimisation d'énergie la composition de la phengite en équilibre avec ces deux minéraux.

La phengite recalculée a la composition suivante :  $\text{Si}_{3.56}\text{Al}_{2.228}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{K}_{0.6}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Cette phengite a une faible occupation interfoliaire, sa composition est celle d'une illite. Elle est très comparable aux phengites de basse température reportées par Agard (1999), qui ont également un faible contenu interfoliaire (atteignant jusqu'à 0.4 cation p.f.u.). Aux conditions



de l'équilibre, notre modèle prédit que 0.36 molécules d'eau p.f.u. soient incorporées dans la phengite (soit environ 90% des lacunes). La ligne pointillée blanche en Figure 7 représente le déplacement de l'équilibre phengite - quartz - eau en fonction de l'état d'hydratation. A 150°C, l'hydratation calculée des lacunes de la phengite est de 95%.

Il apparaît donc que notre modèle reste compatible avec les observations du milieu naturel à HP-BT, et que l'incorporation d'eau dans les illites et phengites de basse température doit aussi être considérée dans les roches de moyen degré métamorphique.



## **4. Comparaison des estimations thermobarométriques avec la cristallinité de l'illite**

L'estimation des conditions P-T de cristallisation des illites par la mesure de leur « cristallinité » a été développée au début des années 1960 (se référer à Kübler et Jaboyedoff, 2000 pour une revue). Cette technique permet d'évaluer l'intensité du métamorphisme depuis les conditions de diagenèse au métamorphisme de faciès schiste vert. Elle est donc focalisée sur le métamorphisme de bas niveau.

La technique de la cristallinité de l'illite repose principalement sur l'estimation de l'importance des feuillets d'illite dans les interstratifiés illites/smectites. Plus les conditions P-T approchent le faciès schiste vert, plus la cristallinité de l'illite est élevée et plus le rapport Illite/Smectite dans l'interstratifié est grand. Il a été montré précédemment que l'augmentation de ce rapport correspond à l'avancée de la transition smectite --> I/S --> illite --> phengite, et que l'ampleur de la substitution pyrophyllitique diminue avec l'avancée de cette transition. Il est donc attendu que l'on trouve une bonne corrélation entre les estimations thermobarométriques effectuées avec la cristallinité de l'illite et en utilisant notre modèle de solution solide.

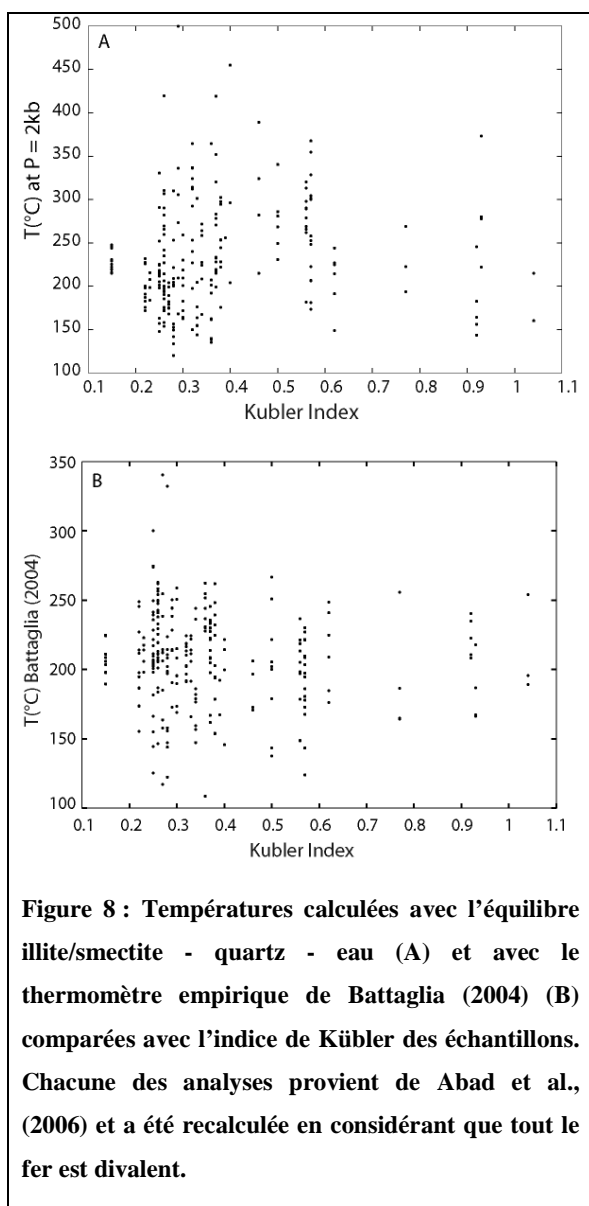
L'indice de Kübler (KI) définit la cristallinité de l'illite. Mesuré par diffraction de rayons X, il est relié à la largeur du pic de diffraction à  $10 \text{ \AA}$  de l'illite et varie inversement avec la cristallinité de l'illite, de sorte que KI est minimal à HP/HT quand les illites sont très cristallines et les pics des diffractogrammes très fins. On considère que la transition diagenèse / anchizone a lieu lorsque  $KI = 0.42 \Delta^{\circ}2\theta$ , et que l'épizone est atteinte lorsque  $KI \leq 0.27 \Delta^{\circ}2\theta$ . Abad et al. (2006) ont publié un jeu de données d'analyses d'illites provenant de différents échantillons de roches sédimentaires faiblement métamorphisées (ne dépassant pas le faciès schiste vert). Leurs analyses comportent la composition des illites et l'indice de Kübler (KI) des échantillons. Afin de tester notre modèle, nous avons comparé le gradient d'équilibre phengite - quartz - eau calculé comme décrit dans l'article précédent pour chacun des échantillons.

Aucune corrélation n'est apparue entre les gradients calculés et le KI des échantillons de Abad et al. (2006), comme illustré en Figure 8 A. Il n'apparaît pas plus de relations systématiques entre le KI et la teneur en  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ou en lacunes interfoliaires des illites dans la publication de Abad et al. (2006). Une autre représentation en utilisant le thermomètre empirique de Battaglia (2004), ne montre pas de meilleure corrélation (Figure 8 B). La

composition des illites décrites par Abad et al. (2006) n'est pas clairement liée aux conditions P-T estimées par le KI. En particulier, certaines illites dans des échantillons présentant un KI élevé et donc de bas degré, ont des compositions très proches de la muscovite. Avec notre modèle, comme avec le thermomètre de Battaglia, de telles compositions reflètent des conditions de température épizonales. Il faut noter que Abad et al. (2006) admettent que malgré leurs efforts pour les séparer, il est possible que des micas détritiques aient perturbé leurs analyses. Les compositions proches de la muscovite pourraient correspondre à ces micas détritiques.

L'analyse des compositions de ces illites montre que certaines d'entre elles, contenues dans des échantillons de KI élevé et donc de conditions diagénétiques, ont des compositions très proches de la muscovite. Avec notre modèle, comme avec le thermomètre de Battaglia, une analyse proche du pôle muscovite reflètera des conditions épizonales.

C'est donc parce que Abad et al. (2006) ont trouvé une large gamme de compositions d'illites coexistant dans tous leurs échantillons, non corrélées au KI et particulièrement pour les échantillons de plus bas degré métamorphique, que notre modèle ne parvient pas à en reproduire les conditions de formation. Toutefois, ces auteurs ont trouvé que le composant illitique devient négligeable lorsque les conditions épizonales sont atteintes, en parfait agrément avec notre modèle comme avec le thermomètre empirique de Battaglia (2004).



Il a par ailleurs été montré qu'une large variabilité compositionnelle des illites au sein d'un échantillon peut être une importante cause de biais dans la détermination des conditions P-T de cristallisation à partir de la technique de la cristallinité de l'illite (Kübler et Jaboyedoff, 2000; Arkai et al., 2004; Battaglia et al., 2004). Cela peut expliquer en partie la mauvaise corrélation observée en Figure 8, mais elle trouve probablement son explication ailleurs.

L'absence de tendance chimique claire reliée aux variations de conditions P-T fait suggérer à Abad et al. (2006) que si l'équilibre thermodynamique a été atteint, ce n'est pas dans la roche totale mais sur de plus petites échelles à la faveur d'équilibres thermodynamiques locaux. La valeur de KI, unique pour l'échantillon, représente la disparition progressive des smectites de l'échantillon. Si la technique des multi-équilibres est tout à fait adaptée à la

représentation des équilibres locaux, cette technique ne prend pas en compte la cinétique des réactions ou la dimension des particules. Des illites de taille micrométriques et des illites bien cristallisées (millimétriques) de même composition auront les mêmes conditions P-T d'équilibre avec le quartz et l'eau dans notre modèle. Par contre, ces deux exemples auront des KI très différents puisque la taille des particules influence directement le domaine cohérent de diffraction qui affecte la mesure du KI (Eberl, 1998; Kübler et Jaboyedoff, 2000).

Le fait que l'équilibre thermodynamique soit atteint localement signifie qu'il existe des hétérogénéités de composition dans l'échantillon. Procéder à des analyses ponctuelles de composition dans de telles conditions a amené Abad et al. (2006) à observer une vaste gamme de compositions au sein d'un même échantillon. Pour être en mesure de comparer leur travail

avec notre modèle ou avec un thermomètre empirique, il faudrait connaître la proportion des phases dans la roche et non uniquement leur composition. En l'absence de cette information, l'illitisation des smectites n'apparaît pas accompagnée d'une augmentation en cations interfoliaires et d'une diminution de la teneur en Si des minéraux, ce qui remet en cause la définition des illites, des smectites, et toutes les observations citées dans les articles précédents.

Il est donc difficile de comparer la technique du KI avec l'estimation P-T par la méthode des multi-équilibres, pourtant représentatives du même phénomène mais à des échelles différentes. Il faut noter que l'absence de corrélation entre équilibre illite - quartz - eau et la mesure du KI est indépendante de la qualité des propriétés thermodynamiques des minéraux et des solutions solides utilisées dans notre modèle puisque l'augmentation des conditions P-T déterminées par le KI n'est pas liée à des variations de composition des illites.

On pourrait compléter le travail de Abad et al. (2006) en réalisant des cartographies élémentaires à la microsonde électronique dans leurs échantillons pour connaître la représentativité de leurs analyses ponctuelles. On observerait alors certainement une tendance générale liant composition et KI. Cette cartographie nécessiterait de travailler à l'échelle de quelques millimètres, ce qui est assez important par rapport aux cartographies traditionnelles, mais une très petite taille de faisceau ne serait pas forcément requise.

## **5. Conclusion**

L'estimation thermobarométrique par la méthode chlorite-phengite demande de tester un grand nombre de couples chlorite - phengite lorsque l'on travaille à partir de cartographies élémentaires obtenues à la microsonde électronique. Considérer la réaction phengite - quartz - eau permet d'obtenir très rapidement une information thermobarométrique pertinente. Cette méthode est comparable à la considération de l'équilibre chlorite - quartz - eau seul, qui dépend plus fortement de la température. Elle permet de simplifier le traitement des images microsondes sans en altérer l'information thermobarométrique.



## **Chapitre IV : Mesure et cartographie *in situ* de l'eau interfoliaire dans les phengites de basse température**

Nous proposons dans les articles précédents d'utiliser un modèle de solution solide unique pour les phengites et les argiles dioctaédriques alumineuses. Les argiles contenant une part importante d'eau interfoliaire, et étant des précurseurs à la cristallisation des phengites, il est logique de se poser la question de l'hydratation de ces dernières. Notre modèle de solution solide prévoit que les phengites puissent être hydratées dans la limite imposée par leurs lacunes en cation interfoliaire. Il est en effet supposé que les molécules d'eau libre soient incorporées dans les phengites en position de la lacune interfoliaire. Les phengites ont généralement un contenu en lacunes interfoliaires faible, et de ce fait ne peuvent pas incorporer beaucoup d'eau libre selon ce modèle, à la différence des smectites dont le gonflement permet une augmentation du nombre de positions interfoliaires.

Il a de plus été noté précédemment que la technique de la thermobarométrie par équilibres locaux chlorites - phengites connaît un artefact, l'apparition d'équilibres à très haute pression et basse températures en cas d'omission de l'hydratation possible des lacunes interfoliaires. Cet artefact, déjà été identifié (par exemple par Vidal et al. (2006)), est relié aux réactions qui impliquent la pyrophyllite. Il survient lorsque le contenu apparent en pyrophyllite des phengites est élevé.

Une analyse critique de cet artefact a tout d'abord conduit ces auteurs à suggérer la présence significative d'argiles dans les phengites analysées, toutes tardives. Un mélange smectites + phengites a une composition déficitaire en somme octaédrique. En interprétant cette composition comme un mélange de pyrophyllite (déshydratée) et pôles purs des phengites, on calcule une proportion importante de pyrophyllite, l'activité thermodynamique de ce pôle est donc très élevée. Les équilibres chlorites - phengites indicateurs des conditions de P (c'est à dire les équilibres dont la pente dans le diagramme P-T est faible) impliquent les céladonites et la pyrophyllite du côté des hautes P. Une augmentation de l'activité de pyrophyllite entraîne donc le déplacement de l'équilibre vers les HP. Les P calculées avec des micas fortement lacunaires sont donc toujours élevées. Prendre en compte l'hydratation des lacunes conduit à baisser très rapidement l'activité de pyrophyllite. Ces mêmes auteurs ont ensuite procédé à l'analyse in-situ par diffraction de rayons X des minéraux incriminés : la présence de smectites dans l'échantillon n'a pas été décelée. L'intercalation d'argiles

conduisant à la pollution de la mesure microsonde n'est donc pas responsable de l'apparition de cet artefact.

L'hypothèse de l'hydratation de ces phengites lacunaires doit alors être envisagée. Nous proposons dans le présent chapitre de tenter une mesure de l'état d'hydratation de phengites métamorphiques tardives, déformées, par absorbance de rayons infrarouges. Nous espérons être capable de mesurer de l'eau libre dans une phengite et trouver une relation inverse entre état d'hydratation et contenu interfoliaire. Pour des raisons techniques liées à la préparation de l'échantillon, nous n'avons pas pu travailler sur l'échantillon de Sambagawa étudié par Vidal et al. (2006). Nous avons sélectionné un échantillon provenant des Schistes Lustrés, unité alpine très étudiée. L'échantillon comporte de nombreuses phengites, clivées et déformées, et l'unité des Schistes Lustrés contient des phengites très lacunaires de HP-BT (Agard et al., 1999). Ces analyses ont été brièvement présentées dans l'article #2.

## **1. Technique d'analyse**

La spectroscopie infrarouge est un outil efficace pour déterminer l'environnement local des cations dans les minéraux. Cet outil permet entre autres d'identifier la présence d'eau dans un échantillon géologique. La technique que nous avons utilisée consiste en la mesure de l'absorbance d'un échantillon dans une gamme de longueur d'onde du spectre infrarouge. L'échantillon est traversé par le faisceau infrarouge et en absorbe une partie ; le spectre récolté est fonction de la composition à l'échelle moléculaire de l'échantillon que le faisceau a traversé. La présence de groupement hydroxyles est facile à identifier, et l'on peut différencier eau structurale, eau libre et eau interfoliaire, du moins dans les micas et les argiles (Besson et Drits, 1997a et 1997b).

La microscopie infrarouge a pour principe de combiner l'utilisation d'un microscope et d'un spectromètre IR. Cela permet de visualiser l'échantillon afin de sélectionner les zones à analyser facilement et de procéder à son analyse cartographique. Un spectre est acquis pour chacun des pixels, ce qui permet la représentation cartographique des absorbances IR.

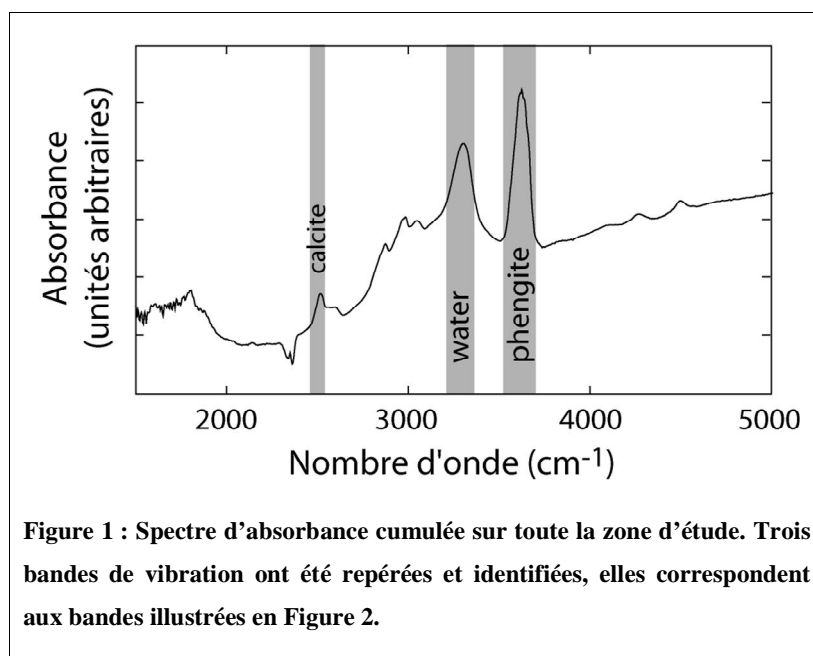
La mesure de l'absorbance IR requiert de travailler en transmission, sans traverser de verre (pour ne pas rajouter d'élément absorbant) ni de colle (qui contiennent des liaisons OH). Pour ces raisons, nous avons collé un sucre de roche d'environ 1 mm d'épaisseur sur une lame mince de verre percée pour laisser le faisceau traverser. Nous avons donné une géométrie très allongée au trou dans la lame de verre (1.2mm x 15mm), de façon à maximiser les chances de

rencontrer des phengites. L'échantillon a ensuite été patiemment poli afin d'obtenir l'épaisseur minimale au dessus de la tranchée sans pour autant que les joints de grains ne se désolidarisent et que l'échantillon ne se brise. Une dizaine de tests ont été effectués, il n'a pas été possible de réduire l'échantillon en dessous d'une épaisseur de 55-60  $\mu\text{m}$  sans en détruire la cohésion. Cette épaisseur est trop importante pour pouvoir quantifier correctement la mesure, mais ne perturbe pas l'analyse qualitative.

Nous avons procédé aux mesures à l'E.S.R.F. (European Synchrotron Radiation Facility), sur la ligne ID21 ([www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID21](http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID21), Susini et al. 2007), avec V. De Andrade. Le faisceau issu du rayonnement synchrotron est polychromatique. Sa luminosité très élevée permet de réduire sa dimension jusqu'à la limite de diffraction (quelques microns pour les infrarouges). La cartographie dans le spectre infrarouge (de 1500 à 5000  $\text{cm}^{-1}$ ) a été réalisée avec un microscope Nicolet Continuum couplé à un spectromètre Nexus. Une image de 33 x 117 spectres a été obtenue, sur une zone de 580 x 210  $\mu\text{m}$ . La taille du faisceau était fixée à 5x5  $\mu\text{m}^2$ .

La même phengite a été analysée à la microsonde électronique au LMTG à Toulouse. Une cartographie des éléments alcalins a été effectuée en conditions d'analyse ponctuelle. Une image a été assemblée par la superposition de profils.

Quelques analyses semi-quantitatives au Microscope Electronique à Balayage (réalisées à l'E.S.R.F.) ont également été réalisées.





## 2. Résultats

Les analyses microsonde et MEB ont permis de déterminer que la phengite a une composition moyenne  $\text{Na}_{<0.02}\text{K}_{0.83}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Mg}_{0.36}\text{Al}_{1.93}\text{Si}_{3.6}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . La phengite analysée est donc plutôt riche en lacunes interfoliaires (son contenu en pyrophyllite, calculé selon le modèle de Parra et al. 2000, est égal à 16% environ). Elle présente des variations limitées en cations interfoliaires, dont la somme est comprise entre 0.80 et 0.87.

La Figure 1 présente le spectre d'absorbance obtenu, cumulé sur toute la zone d'étude. Nous avons représenté trois bandes de vibration qui correspondent aux constituants d'intérêt. Ces bandes de vibration ont été sélectionnées pour image au mieux les différentes phases (Figure 2). La calcite est présente dans l'échantillon, elle a été représentée en Figure 2 par la bande de vibration dont le pic se situe à  $2516\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est décrite par Pokrovsky et al. (2000) comme due à la combinaison de modes de vibrations internes et réticulaires.

Les phengites sont représentées en Figure 1 et Figure 2 par la large bande de vibration centrée sur  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande correspond à la vibration d'étirement des groupements hydroxyles liés aux cations en position octaédrique (Besson et Drits 1997, Madejová 2003, Zviagina et al. 2004).

Madejová (2003) a observé un épaulement dans le spectre aux alentours de  $3250\text{ cm}^{-1}$  attribué à l'eau venue hydrater les cations, c'est à dire former des liaisons hydrogènes avec eux. La même bande a été calculée par dynamique moléculaire par Gordillo et al. (2002) ; elle a également été observée par Besson et Drits (1997) et Zviagina et al. (2004), accompagnée d'un épaulement vers  $3420\text{ cm}^{-1}$  moins visible sur notre échantillon. Madejová (2003) a noté que le chauffage de l'échantillon à  $50^\circ\text{C}$  pouvait déplacer la bande à  $3250\text{ cm}^{-1}$  vers les plus hauts nombres d'onde.

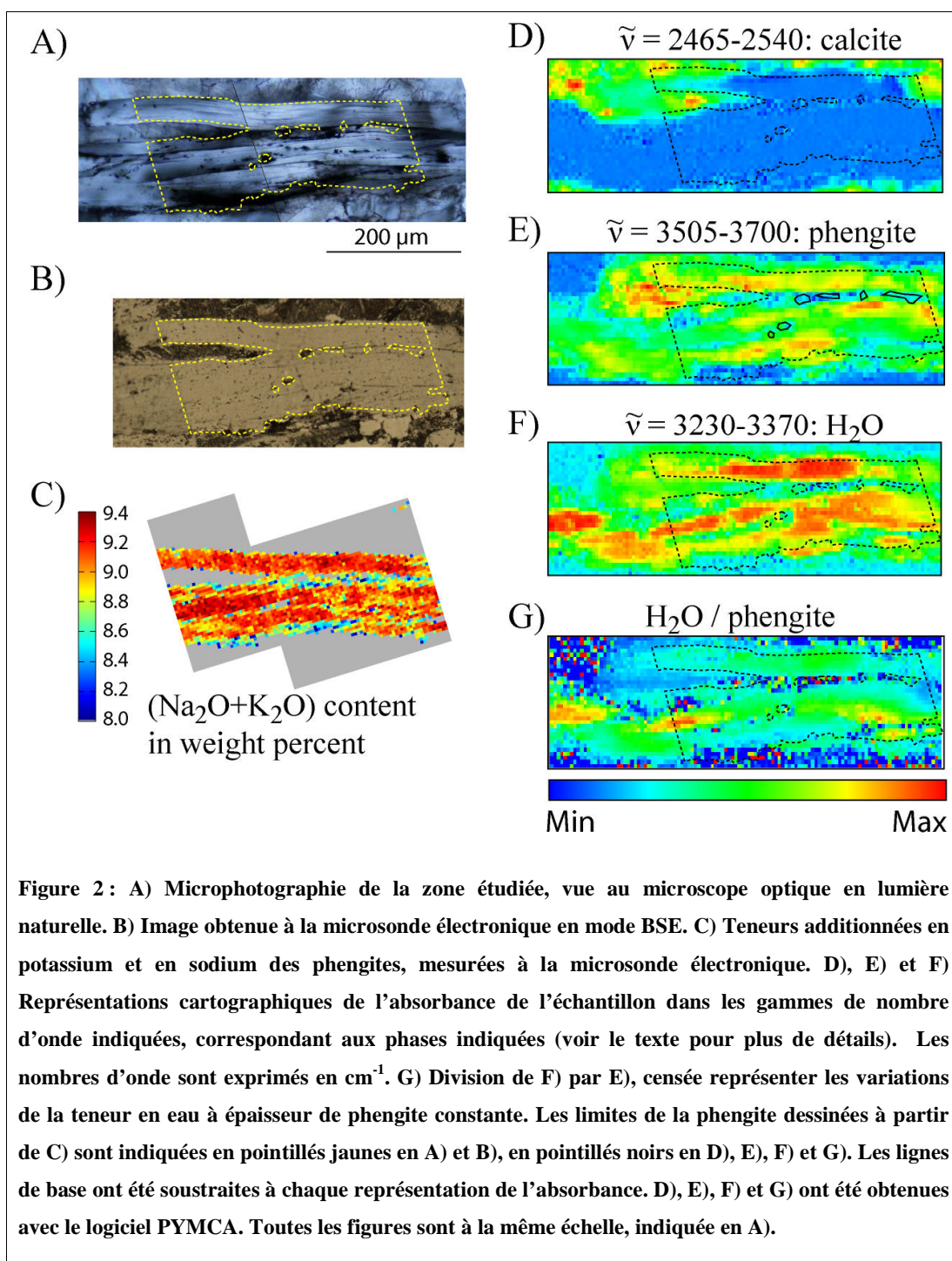
Les autres bandes de vibration observables en Figure 1 ne montrent pas la présence de phases insoupçonnées. Elles n'ont pas été utilisées pour la représentation car elles se superposent plus ou moins les unes aux autres et compliquent la visualisation.

Les trois bandes de vibration sélectionnées permettent de différencier clairement la calcite des phengites (Figure 2). On voit également en Figure 2 F) que l'échantillon contient de l'eau liée aux cations par des liaisons hydrogènes. Cette eau est clairement associée aux phengites. Il est très important de noter que l'eau n'est pas associée aux joints de grains, mais qu'elle se trouve en quantités variables au sein même des phengites.

La cartographie en éléments alcalins est présentée en Figure 2 C). Il y apparaît que la phengite n'a pas une teneur homogène en alcalins (soit, en cations interfoliaires). Les variations les plus importantes observées en Figure 2 C) sont reliées aux joints de grains, mais on voit des variations fines au sein de la phengite. Il existe plusieurs zones (au milieu à droite et en bas à gauche) de la phengite où  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont moins présents, ainsi qu'une variabilité à l'échelle de quelques pixels.

Pour faciliter la comparaison entre la carte de teneur en éléments alcalins et d'absorbance IR dans la gamme de vibration de l'eau, nous avons tenté de normaliser l'image de l'eau par celle de la phengite. Cela permet de vérifier si le contenu en eau est constant au sein de la phengite en s'affranchissant des irrégularités d'épaisseur. Le résultat de la normalisation (qui consiste en une simple division d'une image par l'autre) montre bien des variations, comme illustré en Figure 2 G). Quatre zones apparaissent spécialement riches en eau. La comparaison avec l'image optique de l'échantillon permet d'affirmer que ces zones ne sont pas reliées aux joints des grains. Sur la Figure 2, les joints de grains apparaissent au contraire plutôt pauvres en eau.

En dépit de nos attentes, il n'apparaît pas de corrélation évidente entre éléments alcalins et teneur en eau de la phengite. Trois zones riches en eau ont été mesurées à la microsonde. Sur ces trois zones, deux d'entre elles apparaissent plutôt riches en alcalins, tandis que la zone riche en eau la plus à droite apparaît au contraire plutôt pauvre en alcalins. La seconde zone pauvre en alcalins n'apparaît pas riche en eau.



### **3. Comparaison des résultats et discussion**

Dans cet échantillon, nous avons pu confirmer la présence d'eau libre (non structurale) dans des phengites provenant d'une lame mince de roche métamorphique. Les spectres IR obtenus sont compatibles avec l'hypothèse que l'eau est présente en position interfoliaire dans la phengite, constituant une sphère d'hydratation autour des cations alcalins. Des variations du contenu en eau sont également observables au sein des phengites. Elles ne sont probablement pas reliées aux variations d'épaisseur car elles s'observent sur l'image de l'eau (Figure 2 F) et sur l'image de l'eau normalisée à la phengite (Figure 2 G).

L'absence de corrélation entre teneur en éléments alcalins et teneur en eau demande une explication. Nous avons proposé précédemment que la présence de lacunes en position interfoliaire permette l'incorporation d'eau. Selon ce modèle, l'eau interfoliaire devrait être préférentiellement placée dans les zones où l'on observe un déficit en éléments alcalins. Si certaines zones de la lame sont plus hydratées, nos observations indiquent que ces zones ne sont pas systématiquement riches en pyrophyllite. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Tout d'abord, l'absence de corrélation entre composition et hydratation peut n'être qu'apparente. Comme nous l'avons dit, la phengite n'a pas une teneur spatialement homogène en éléments alcalins. L'information chimique n'étant accessible à la microsonde électronique qu'à la surface de l'échantillon, il est possible que cette phengite soit plus riche en lacunes interfoliaires sous la surface. Le rapport entre les volumes analysés par spectroscopie IR et à la microsonde électronique est en effet au minimum de l'ordre de 50, ce qui rend les résultats des deux techniques difficiles à comparer.

Ensuite, il faut envisager que l'absence de corrélation est réelle et que par conséquent représenter l'hydratation d'un mica par l'occupation de ces lacunes interfoliaires par de l'eau moléculaire est incorrect. Nous n'observons pas non plus de corrélation entre contenu interfoliaire et hydratation, ce qui signifie que l'on ne peut pas proposer que l'eau soit allée directement hydrater les cations. La phengite que nous observons étant fortement clivée, il est possible d'invoquer un effet mécanique d'incorporation préférentielle de l'eau dans les feuillets les plus ouverts, et un rôle secondaire de la composition. La comparaison directe de l'aspect du minéral avec son hydratation n'est pas probante. Cette hypothèse revient à considérer que la phengite puisse ne pas être à l'équilibre thermodynamique vis à vis de l'hydratation.

## **4. Conclusion**

L'analyse qualitative de l'absorbance IR à l'E.S.R.F. nous a permis de nous assurer que l'hydratation des phengites est une réalité. La phengite mesurée a une teneur plutôt élevée en pyrophyllite. Elle est variablement hydratée. Les bandes de vibration indiquent que l'eau mesurée est située en position interfoliaire. Elle est venue hydrater les cations présents sur ce site, l'eau est liée à eux par des liaisons hydrogènes.

La modalité de l'hydratation n'a pas pu être clairement établie. Aucun indice ne suggère de rejeter notre modèle où l'eau occupe les lacunes interfoliaires et diminue de ce fait l'activité thermodynamique du pôle pur pyrophyllite. Toutefois, notre modèle n'est pas entièrement confirmé. Le même type de mesures sur des échantillons présentant plusieurs générations de phengites, aux contenus en cations interfoliaires variables, permettrait de tester plus intensément notre modèle et de mieux comprendre la modalité de l'hydratation des phengites métamorphiques et la relation de cette hydratation avec la texture minérale et les micro-structures. Le protocole expérimental serait alors à revoir. La méthode que nous avons utilisée permet de combiner les techniques de spectroscopie IR et d'imagerie à la microsonde électronique, mais est coûteuse en temps de préparation des échantillons et demande de nombreux essais, notamment lors du polissage de l'échantillon.

# *PARTIE III*

*« Trying is the first step toward failure »*

*Homer Simpson*

## Méthodes d'estimation par le calcul des propriétés thermodynamiques

Nous avons évoqué plus haut l'importance de la qualité des bases de données de propriétés thermodynamiques des minéraux. L'inter-cohérence est la première qualité d'une telle base. L'évaluation des propriétés thermodynamiques des minéraux repose principalement sur l'expérimentation, qui fournit une information sur l'enthalpie et/ou l'entropie de formation, sur les capacités calorifiques (techniques de calorimétrie), sur les variations de structure, d'ordre - désordre, la compressibilité (techniques de diffraction de rayons X sous contraintes de pression, à différentes températures). La compilation de ces données, liées aux données naturelles (coexistence de phases immiscibles le long d'une solution solide, paragenèses observées, etc.) permet ensuite l'optimisation d'un jeu de propriétés thermodynamiques. Différentes méthodes d'optimisation existent et ont donné lieu à l'apparition d'autant de bases de données inter-cohérentes.

Les méthodes d'estimation par le calcul des propriétés thermodynamiques sont justifiées dans plusieurs cas de figures. Tout d'abord, un problème majeur se pose lorsque l'expérimentation atteint ses limites. Cela est courant pour les phases de basse température. Les cinétiques de réactions très lentes, la complexité des phases, les phénomènes d'ordre - désordre, l'importance des fluides aqueux, tout cela vient compliquer les résultats et peut même empêcher d'obtenir la cristallisation des phases désirées. Nous avons également vu dans la partie précédente que les résultats expérimentaux peuvent se contredire et prêter à confusion.

Ensuite, certains composants (pôles purs des solutions solides) ne sont jamais stables quelles que soient les conditions P-T. Il est tout à fait convenable en thermodynamique d'utiliser ces composants pour représenter les variations des phases : c'est le cas des chlorites qui incorporent du  $\text{Fe}^{3+}$  mais dont le pôle ferrique n'a jamais été observé. On n'aura d'autre choix que d'en estimer les propriétés thermodynamiques par le calcul.

Plusieurs méthodes de calcul, ou au moins d'estimation, des propriétés thermodynamiques ont été proposées. Cette troisième partie de ma thèse, divisée en deux chapitres, présente les techniques que nous avons testées, comparées et appliquées. Dans le premier chapitre, nous traiterons de l'estimation de l'enthalpie standard de formation des phyllosilicates. Les méthodes actuellement utilisées seront présentées, et plusieurs exemples de calcul seront fournis. Nous proposerons de combiner deux approches afin d'obtenir l'estimation la plus précise possible. Le second chapitre est focalisé sur l'estimation de l'énergie d'excès le long des solutions solides. Nous y présenterons la méthode que nous avons retenue et l'appliquerons à plusieurs solutions solides d'intérêt dans l'étude du métamorphisme de basse température.



Il faut rappeler qu'estimer le signe, puis la magnitude des paramètres de Margules dans les phyllosilicates ainsi que les propriétés standard des pôles purs hydratés des phyllosilicates est un objectif dont les applications seront nombreuses et très utiles à l'industrie comme à la pétrologie lorsque les interactions avec les fluides seront intégrées à ces travaux.

# **Chapitre I : Estimation des propriétés standard des minéraux**

## **1. Les méthodes de sommation d'oxydes**

Il a été remarqué depuis longtemps la quasi-linéarité de la relation entre composition et propriétés thermodynamiques des minéraux. Cette relation a mené à de nombreuses publications dont la philosophie est comparable dans les grandes lignes. Elles sont basées sur l'attribution d'une grandeur thermodynamique (enthalpie, entropie, volume, capacité calorifique et autres) à chacun des constituants des minéraux d'intérêt. Ces grandeurs sont ensuite sommées pour représenter la propriété thermodynamique désirée du minéral voulu.

Latimer (1951) a par exemple proposé une méthode d'estimation de l'entropie d'un composé basée sur la sommation de celles reliées aux éléments (atomes) composant la formule structurale. De même, une vaste littérature repose sur la sommation des oxydes et / ou polyèdres composant les minéraux.

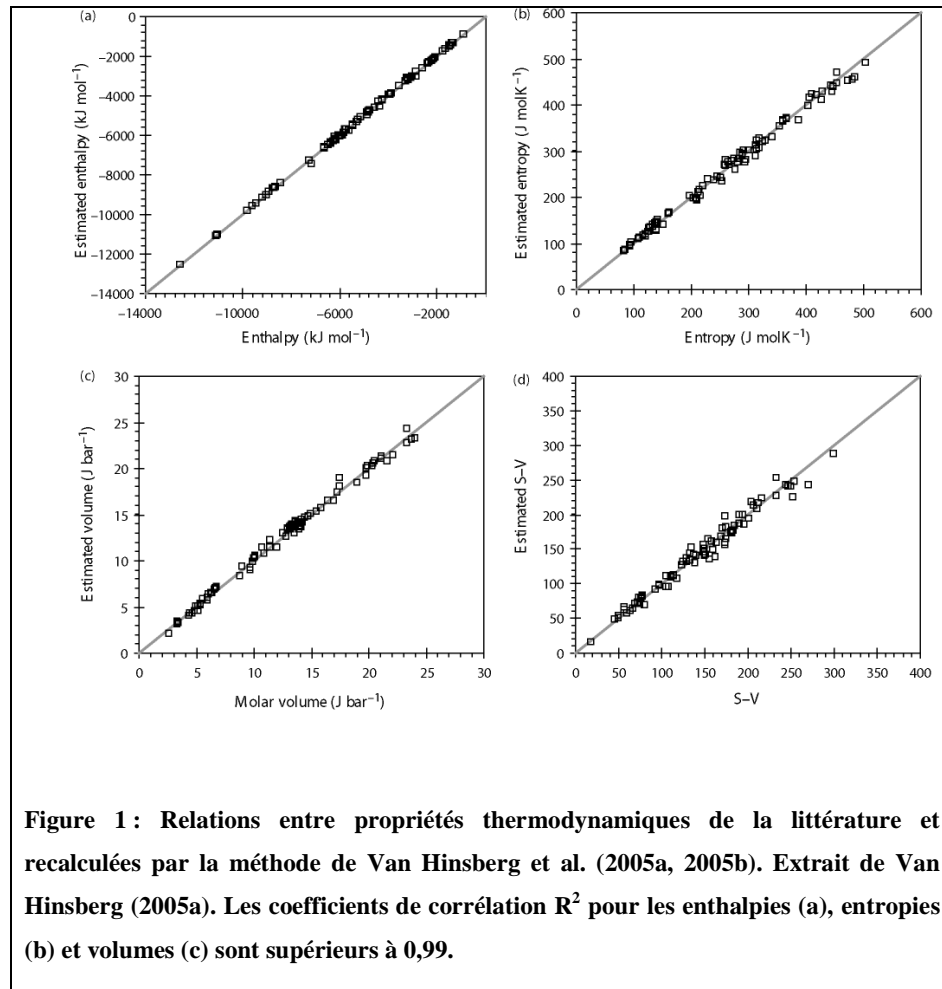
Ainsi par exemple les méthodes de Fyfe (1958) ou Karapet'yants (1965) reposent sur la sommation directe des propriétés des oxydes. Appliquer ces méthodes conduit à obtenir des valeurs identiques pour les polymorphes et limite de fait rapidement leur intérêt. Leur justesse laisse à désirer au point qu'il est impossible d'établir un diagramme de phases avec des propriétés thermodynamiques calculées par une sommation directe des propriétés des oxydes : si les propriétés thermodynamiques des minéraux sont des combinaisons linéaires des oxydes qui les constituent alors l'enthalpie libre de réaction entre ces minéraux est toujours nulle.

Des méthodes plus élaborées permettent la prise en compte de l'environnement des éléments dans le minéral et amènent à des résultats plus précis. Chermak et Rimstidt (1989 et 1990) ou Van Hinsberg et al. (2005a et 2005b) ont établi des régressions linéaires des propriétés thermodynamiques des minéraux à partir de leurs polyèdres constitutifs, fournissant ainsi des valeurs différentes selon la coordination des cations, et même le type de liaison avec l'eau structurale. Si les corrélations entre propriétés mesurées et propriétés calculées peuvent apparaître excellentes (Figure 1), il n'en reste pas moins que ces valeurs ne peuvent généralement pas être utilisées directement à des fins thermobarométriques car leur incertitude est trop grande (elle va au-delà de l'écart type obtenu par régression). La Figure 2 présente le résultat du calcul de la réaction 3-1, effectué à l'aide des propriétés thermodynamiques de Berman (1988) puis de celles recalculées

pour la pyrophyllite (phase) selon la méthode de Chermak et Rimstidt (1989) et selon la méthode de Van Hinsberg et al. (2005a, 2005b):



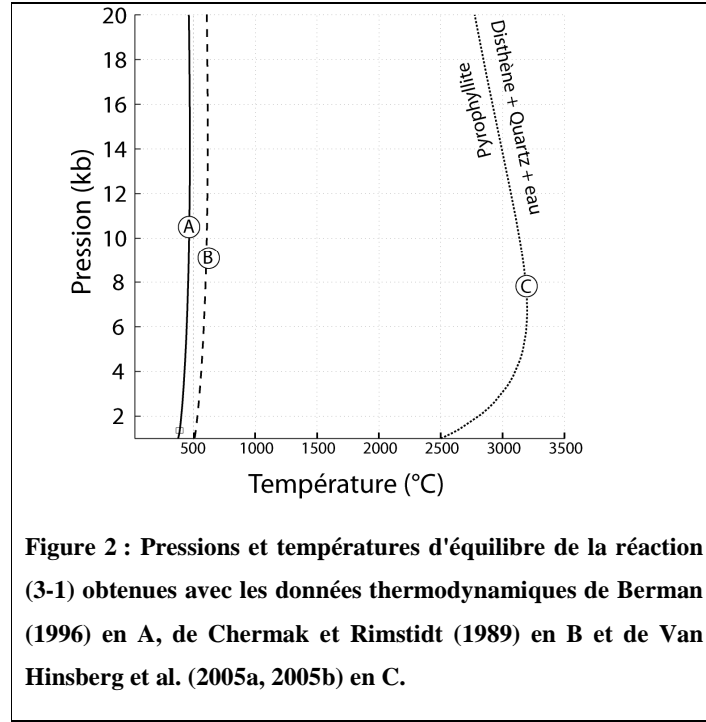
On voit sur la Figure 2 que les P-T de déshydratation calculées avec les différents jeux de propriétés thermodynamiques sont très différentes (pour simplifier, nous avons conservé les mêmes compressibilités / expansions thermiques dans tous les cas). La courbe correcte de disparition de la pyrophyllite est bien entendu celle calculée avec les propriétés thermodynamiques de Berman (1988) puisqu'elle a été utilisée comme contrainte lors de l'optimisation de la base de données.



Il est clair que dépourvues des contraintes expérimentales et/ou d'inter-cohérence, ces méthodes ne sont qu'approximatives. Il faut de plus noter que telle que représentée dans la Figure 1, la différence entre l'enthalpie de formation de la pyrophyllite décrite par Berman (1996) et celle calculée avec la méthode de Van Hinsberg et al. (2005a, 2005b) apparaîtrait très inférieure à la taille

du point (la différence est de 23kJ/mol environ). La pertinence de la représentation donnée en Figure 1 (biaisée par les échelles très dilatées) est donc à questionner.

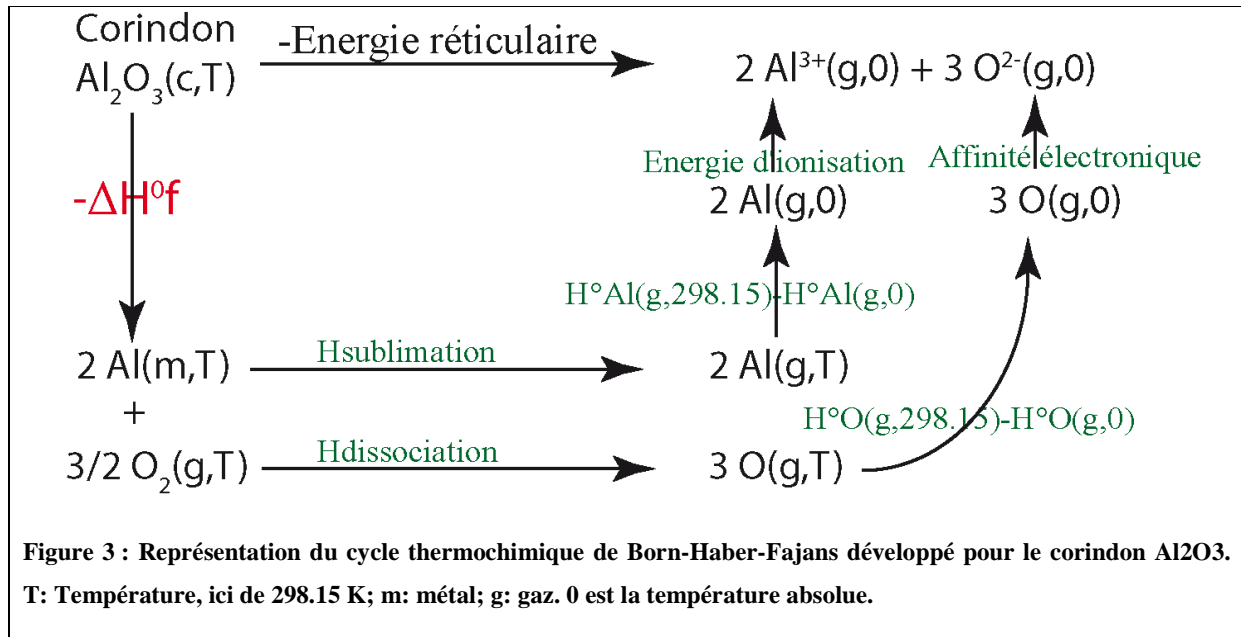
**L'enthalpie de formation** est la propriété thermodynamique fondamentale dont l'estimation est la plus difficile, car elle requiert une précision que les méthodes de sommation citées ci-dessus peinent à atteindre.



Des estimations plus précises des propriétés thermodynamiques standard sont possibles grâce au cycle thermochimique de Born-Haber-Fajans illustré en Figure 3. Basé sur le calcul de l'énergie réticulaire du minéral et sur la connaissance des propriétés des éléments qui le composent, ce cycle permet l'évaluation de l'enthalpie de formation des minéraux:

$$H^{\circ}f_{\text{composé}} = U_{\text{pot}} - \sum_{\text{cations}} \left( H_{\text{sub}} + H^{\circ}_{\text{cation}}(g, T) - H^{\circ}_{\text{cation}}(g, 0) + E_{\text{ion}} \right) - \sum_{\text{anions}} \left( H_{\text{diss}} + H^{\circ}_{\text{an}}(g, T) - H^{\circ}_{\text{an}}(g, 0) + Ae_{\text{anion}} \right) \quad (3-2)$$

Avec  $U_{\text{pot}}$ : énergie réticulaire,  $H_{\text{sub}}$  enthalpie de sublimation,  $g$ : atome sous forme gaz,  $Ae$  = Affinité électronique de l'anion,  $E_{\text{ion}}$  = Energie d'ionisation.



On peut calculer une enthalpie de formation grâce à ce cycle quelles que soient les températures et pressions à la condition expresse de connaître les propriétés des autres éléments du cycle pour ces mêmes pressions et températures. L'énergie réticulaire se définit comme la différence énergétique entre une configuration où tous les atomes constitutifs du réseau cristallin se trouveraient ionisés à 0 K et à distance infinie les uns des autres et la configuration qu'ils ont à pression et température variables dans le minéral. Cette définition prend tout son sens dans le cycle de Born-Haber-Fajans. L'équation de Kaputinskii (1956) fut la première proposée pour l'évaluation de l'énergie réticulaire:

$$U_{pot} = \frac{A v \cdot e^2 \cdot A \cdot (1 - \frac{\rho}{r})}{4 \pi \epsilon_0 \cdot r} \quad (3-3)$$

Avec  $A_v$  nombre d'Avogadro,  $e$  charge élémentaire,  $A$  constante de Madelung,  $\epsilon_0$  permittivité du vide,  $r$  distance d'équilibre entre les cations et anions,  $\rho$  constante de répulsion liée à la compressibilité.

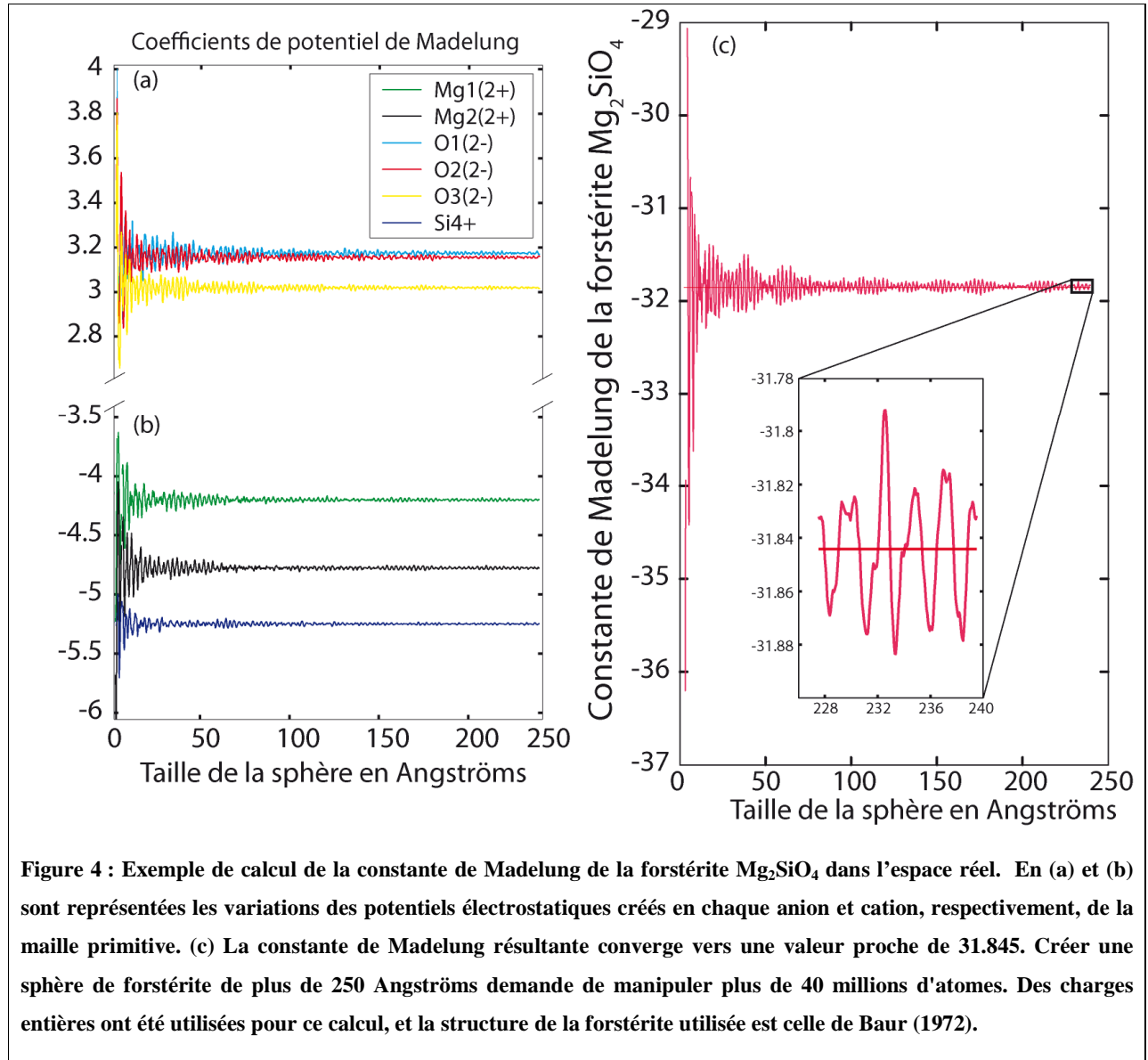
La distance  $r$  est souvent considérée comme la plus petite distance cation-anion du composé.

Cette équation simple demande de connaître la constante de Madelung de chaque composé. Cette constante est uniquement fonction de la répartition des charges dans le minéral et donc de sa structure atomique. Elle est tabulée pour de nombreux minéraux (par exemple Johnson et Templeton, 1961) et peut également être calculée (c.f. Harrison, 2006). Calculer cette constante est simple en théorie, d'autant plus si le minéral présente une forte symétrie. Le calcul repose sur l'évaluation du champ électrique créé par les autres atomes en chaque ion de la maille élémentaire

dans une sphère. La valeur calculée varie en fonction de la taille de la sphère pour atteindre un coefficient dit de Madelung lorsque la taille de la sphère est infinie (c'est le principe de la sommation d'Ewald). Un exemple de calcul est fourni en Figure 4. L'énergie électrostatique totale du composé est alors:

$$E_{es} = \frac{1}{2} \left( \sum_i n_i z_i \phi_i \right) \cdot \frac{e^2}{d} \quad (3-4)$$

Avec  $n_i$  nombre d'ions  $i$  dans la maille élémentaire,  $z_i$  charge de l'ion  $i$ ,  $\phi_i$  coefficient électrostatique dit de Madelung exercé en l'ion  $i$ , et  $d$  plus petite distance dans le composé. Il est nécessaire lors de ce calcul de s'assurer que tous les coefficients de potentiel sont bien exprimés en fonction de la même distance  $d$ .



Cette énergie tend vers la constante de Madelung  $A$  du composé avec l'augmentation de la taille de la sphère, et on peut écrire:

$$E_{es} = \frac{Ae^2}{d} \quad (3-5)$$

La constante  $\rho$  (issue de 3-3) a la dimension d'une longueur. Dans les modèles les plus simples,  $\rho$  est choisie égale à 0.0345 nm (par exemple Glasser et Jenkins, 2000, 2005). Vieillard (1982) donne une expression liant  $\rho$  à la compressibilité du minéral et utilise dans ses modèles - sur lesquels nous reviendrons plus en détail - une valeur de  $\rho$  différente pour chaque cation. Ce type d'approche est également utilisé dans d'autres modèles atomistiques où cette constante fait partie des

potentiels de Buckingham décrivant les interactions entre les atomes. C'est le cas du code GULP, également détaillé plus loin.

Le cycle de Born-Haber-Fajans permet une prédiction fiable des propriétés thermodynamiques des sels et composés ioniques, par exemple couplé au modèle VBT (Volume-Based Thermodynamics, voir Glasser et Jenkins, 2005 pour une synthèse) et à la règle isomégéthique (Jenkins et al., 2004). Cependant, il n'est malheureusement *strictement valable que pour les solides ioniques* tels les sels et certains oxydes (MgO, MnO manganosite, on a également facilement de bons résultats pour le corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  faiblement covalent). Par contre, ce cycle est inutilisable en l'état pour les silicates, qui présentent tous un certain degré de covalence. Par exemple, pour le quartz  $\alpha$ , on calcule avec le logiciel GULP une énergie réticulaire égale à -12418 kJ/mol environ en utilisant les paramètres d'interaction de la librairie Catlow. D'après le cycle de Born-Haber et la valeur connue de l'enthalpie standard de formation du quartz alpha, on s'attend à calculer une énergie réticulaire de -13213 kJ/mol environ. La différence entre ces deux valeurs est directement répercutée sur le calcul de l'enthalpie standard de formation. On calcule  $\Delta H^\circ_{f\text{Quartz}} = -115$  kJ/mol environ, alors que dans la base de données de Berman (1988), on trouve  $\Delta H^\circ_{f\text{Quartz}} = -911$  kJ/mol environ. Dans ce cas l'erreur est proche de 85% de la valeur attendue. Cela s'explique simplement : la définition même de l'énergie réticulaire est mise à mal par l'énergie impliquée lors de la création des liaisons covalentes, car elles ne sont pas explicitement incluses dans le cycle de Born-Haber-Fajans. Il est donc nécessaire d'apporter des modifications au calcul de l'enthalpie.

Le lien entre méthode de sommation des enthalpies / énergies libres des oxydes constitutifs des minéraux et cycle de Born-Haber-Fajans a été progressivement réalisé dans une série de publications basées sur le paramètre  $\Delta H O_{cat}^{2-}$  (Tardy et Garrels, 1976 et 1977 ; Tardy et Gartner, 1977 ; Tardy et Vieillard, 1977 ; Vieillard, 1978, 1982 ; Gartner, 1979 ; Tardy, 1979 ; Vieillard et Tardy, 1988 ; puis plus récemment Vieillard, 1994a, 1994b, 2000, 2002). Ces publications ont donné naissance à une méthode originale d'estimation des enthalpies et énergies libres de formation, qui semble plus précise lorsqu'elle s'applique à l'enthalpie et non à l'énergie libre de Gibbs (Vieillard et Tardy, 1988). De ce fait, seule la méthode concernant l'estimation de l'enthalpie de formation sera considérée ici. Les détails de cette méthode sont décrits dans l'article de Vieillard (1994a) mais nous en reprendrons les bases ici.

La philosophie de cette approche est de corriger l'erreur faite lors de l'estimation de l'enthalpie de formation par sommation d'oxydes grâce à la connaissance de la structure du minéral et à une évaluation de son énergie réticulaire, comparée à la somme de celles des oxydes. On a donc la relation suivante:



$$\Delta H^\circ f_{\text{composé}} = \sum_{i=\text{constituants}} \Delta H^\circ f_i + \Delta H^\circ f_{\text{oxydes}} \quad (3-6)$$

Le terme  $\Delta H^\circ f_{\text{oxydes}}$  représente la différence entre l'enthalpie standard de formation du minéral et la somme des enthalpies standard de formation des oxydes qui le constituent. Ce terme, et c'est là toute l'ingéniosité de la méthode, est calculé en fonction de la structure et de la composition du minéral. Il est lui-même évalué par une sommation de termes associés aux oxydes constitutifs du minéral:

$$\Delta H^\circ f_{\text{oxydes}} = -N \sum_{i=1}^{i=ns-1} \sum_{j=i+1}^{j=ns} X_i \cdot X_j \left( \Delta H O^{2-} M_j^{z_j^+} (\text{comp}) - \Delta H O^{2-} M_i^{z_i^+} (\text{comp}) \right) \quad (3-7)$$

Avec  $X_i = \frac{k_i z_i}{2N}$ ,  $N$  nombre total d'oxygènes,  $ns$  nombre de sites dans le composé, et où  $\Delta H O^{2-} M_j^{z_j^+} (\text{comp})$  est l'électronégativité du cation  $M$  dans le composé.  $X_i$  et  $X_j$  représentent les fractions molaires des oxygènes reliant les cations  $i$  et  $j$ , de sorte que seules les interactions entre les cations contenus dans des sites cristallographiques contigus sont considérées. L'électronégativité  $\Delta H O^{2-} M_j^{z_j^+} (\text{comp})$  a la dimension d'une énergie, elle traduit l'affinité électronique du cation dans l'environnement cristallin. Cette grandeur étant inconnue, on l'évalue de la manière suivante:

$$\Delta H O^{2-} M_i^{z_i^+} (\text{comp}) = \Delta H O^{2-} M_i^{z_i^+} (\text{oxyde}) + \delta H O^{2-} M^{z^+} \quad (3-8)$$

Les valeurs de  $\Delta H O^{2-} M_i^{z_i^+} (\text{oxyde})$  ont été tabulées (Vieillard, 1994a). Elles ont été calculées pour minimiser la différence entre enthalpies de formation prédites et enthalpies de formation mesurées. Le paramètre  $\delta H O^{2-} M^{z^+}$  est un terme correctif qui se calcule de la façon suivante (Vieillard et Tardy, 1988 ; Vieillard, 1982, 1994a):

$$\begin{aligned} \delta H O^{2-} M^{z^+} = & Av.e^2 \cdot z^2 \cdot A_{\text{comp}} \left( \frac{1}{d} - \frac{\rho_{\text{comp}} \cdot e^{\frac{d_0-d}{\rho_{\text{comp}}}}}{d_0^2} \right) + k_{\text{comp}} \cdot Av.e^2 \cdot \left( \frac{\alpha_{\text{comp}}^{Mz^+} + \alpha_{\text{comp}}^{O2-}}{d^4} \right) \\ & - Av.e^2 \cdot z^2 \cdot A_{\text{ox}} \left( \frac{1}{d_0} - \frac{\rho_{\text{ox}}}{d_0^2} \right) - k_{\text{ox}} \cdot Av.e^2 \cdot \left( \frac{\alpha_{\text{comp}}^{Mz^+} + \alpha_{\text{ox}}^{O2-}}{d_0^4} \right) \end{aligned} \quad (3-9)$$

Avec  $A_{ox}$  constante de Madelung de l'oxyde ;  $A_{comp}$  coefficient de Madelung du cation dans le composé ;  $\rho_{ox}$ ,  $k_{ox}$ ,  $\rho_{comp}$  et  $k_{comp}$  constantes de répulsion et de polarisation, respectivement, dans l'oxyde et le composé ;  $\alpha_{comp}^{Mz+}$ ,  $\alpha_{comp}^{O2-}$ ,  $\alpha_{ox}^{Mz+}$  et  $\alpha_{ox}^{O2-}$  les polarisabilités effectives des cations et de l'oxygène, respectivement, dans le composé et dans l'oxyde.  $d_0$  et  $d$  sont les plus courtes distances entre le cation et l'oxygène dans l'oxyde et dans le composé. Il est considéré dans les articles utilisant cette technique que  $A_{comp} = A_{ox}$ .

Ce terme correctif  $\delta HO^{2-} M^{z+}$  a pour vocation de comparer l'énergie réticulaire des oxydes constitutifs du composé et celle du composé (premier et troisième termes de 3-9), en prenant en compte l'énergie mise en jeu par création de liaisons covalentes (second et quatrième termes de 3-9).

Ce modèle permet une prédiction de l'enthalpie de formation à environ 0.25% près pour les phyllosilicates, et en moyenne à 0.59% près pour tous les minéraux (la moyenne est influencée par quelques valeurs plus mauvaises). Les incertitudes ont deux sources. La première est associée au jeu de valeurs de  $\Delta HO^{2-} M_i^{z+}$  (oxyde) minimisées par Vieillard (1994). La seconde est liée au raffinement de structure lui-même. Cette incertitude est extrêmement difficile à quantifier. Quelques tests ont révélé par exemple que pour deux structures différentes de forstérite, les résultats peuvent varier d'une dizaine de kJ/mol.

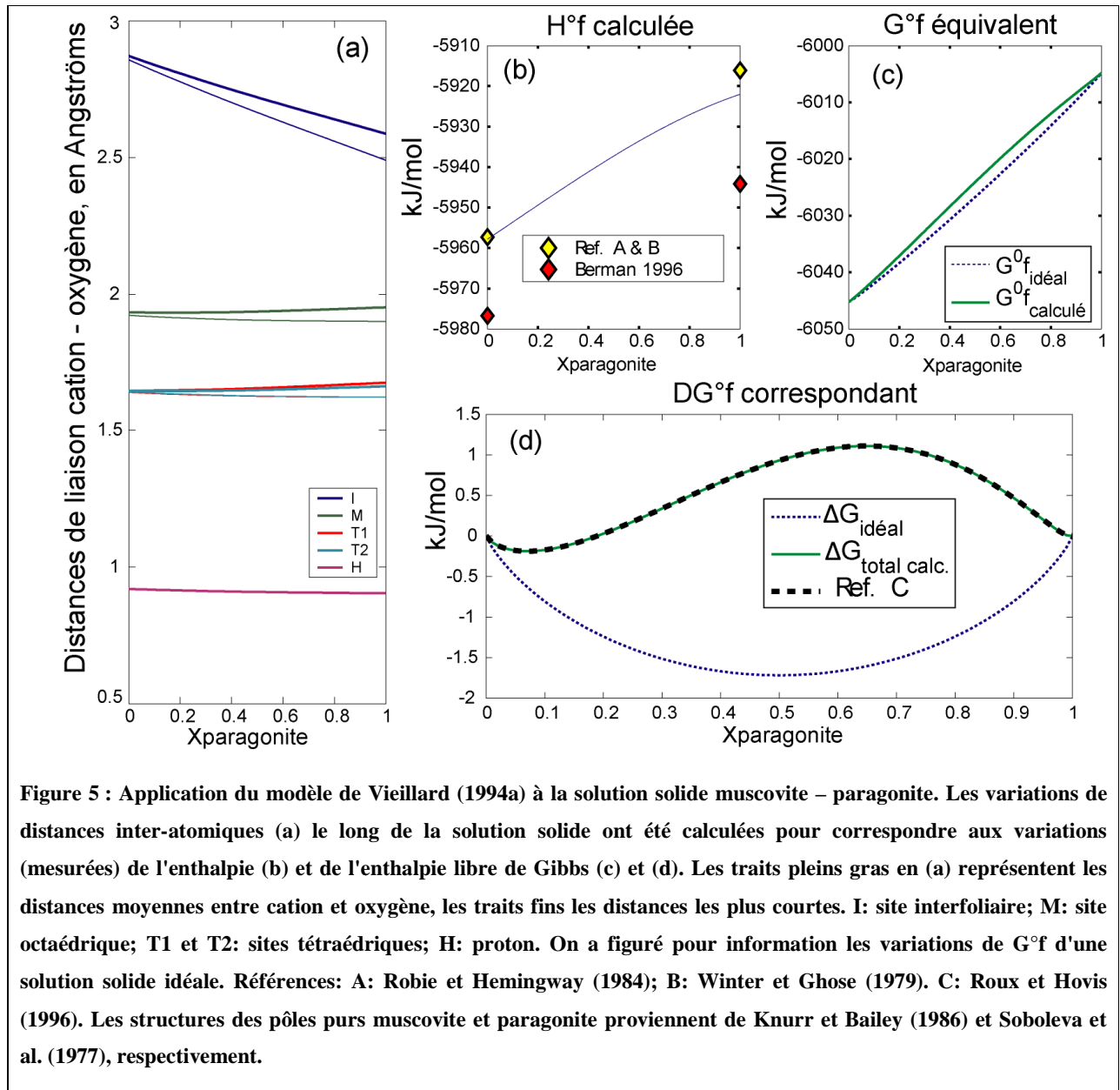
Ce modèle fournit cependant une approximation réaliste et permet *théoriquement* de prédire le comportement des solutions solides, du moins de celles dont on possède des raffinements de structure. Avec un modèle basé uniquement sur la sommation d'enthalpies de formation des constituants des composés, l'enthalpie d'excès de mélange est nulle par définition.

## 2. Applications du modèle $\delta HO^{2-} M^{z+}$ aux solutions solides – exemple de muscovite – paragonite

Nous avons appliqué le modèle de Vieillard (1994a) à plusieurs solutions solides; l'objectif étant *in fine* de pouvoir évaluer les paramètres de Margules (WH) décrivant les variations d'enthalpies propres à chaque solution solide. La méthode de Vieillard (1994a) permet, à la condition de connaître la structure fine du minéral, d'en calculer l'enthalpie de formation. On peut ainsi espérer calculer les variations d'enthalpie le long d'une solution solide pour obtenir l'enthalpie de mélange.

Le cas de la solution solide, incomplète, entre muscovite et paragonite illustre le problème de sensibilité à la structure auquel nous nous sommes heurtés (Figure 5).

En configuration 2M1, la muscovite et la paragonite présentent toutes deux cinq sites cristallographiques caractérisés par des distances inter-atomiques variables: un site interfoliaire, un site octaédrique, un site acceptant le proton  $H^+$  et deux sites tétraédriques. Elles forment une solution solide qui présente une démixtion à basse température. Elle a été l'objet de nombreuses études, expérimentales comme calorimétriques (Roux et al., 1996 ; Parra et al., 2002), et l'extension de cette solution solide a été utilisée comme un thermobaromètre empirique (Henley, 1970 ; Eugster et al., 1972). Il est bien connu que la solution solide muscovite - paragonite présente un solvus asymétrique, dépeint par des paramètres de Margules ( $WH_{K-Na}$  et  $WH_{Na-K}$ ) positifs et non égaux.



La Figure 5 illustre les calculs décrits ci-dessous.

Partant des structures de muscovite et paragonite utilisées par Vieillard (1994b), nous avons tout d'abord calculé les enthalpies de formation de ces pôles purs, qui reproduisent bien certaines valeurs de la littérature (Robie et Hemingway, 1984 ; Winter et Ghose, 1979), mais pas celles de Berman (1996) (Figure 5 b). Nous avons toutefois remarqué que la différence entre  $\Delta H^0_{f,muscovite}$  et  $\Delta H^0_{f,paragonite}$  est proche de 35 kJ/mol avec la méthode de Vieillard (1994b) comme dans la base de Berman (1996). Ceci suggère que la méthode de  $\delta HO^{2-}M^{z+}$  est suffisamment précise pour être appliquée lors d'échanges cationiques, au moins lorsque les cations ont des charges semblables.

La première difficulté est la rareté des raffinements de structure le long des solutions solides, spécialement de celles qui présentent des démixtions et dont les compositions intermédiaires

n'existent pas aux conditions standard d'analyse. Nous avons donc inversé le problème et modélisé les variations de structure à l'échelle atomique nécessaires pour provoquer une exsolution et des variations d'enthalpie correspondant aux travaux expérimentaux de Roux et al. (1996). Le résultat est présenté en Figure 5 a. Les structures des pôles purs n'ont pas été modifiées. La déformation des polyèdres est plus grande dans la paragonite que dans la muscovite, ceci est facilement observable sur la Figure 5 a: la différence entre les distances <cation> - <oxygène> les plus courtes du polyèdre et les distances moyennes est plus grande dans le cas de la paragonite. Pour reproduire la démixtion observée à basse température (Figure 5 c), il est nécessaire de prendre en compte dans la solution solide une déformation non linéaire des polyèdres depuis la muscovite vers la paragonite. En d'autres termes, relier les distances observées dans la muscovite à celles de la paragonite par une ligne sur la Figure 5 a ne permet pas de créer la démixtion attendue. La seule déformation du site interfoliaire n'est pas réaliste (Lanson B., communication personnelle): les oxygènes liés au cation interfoliaire (ici K ou Na) sont dans ces minéraux des oxygènes apicaux aux tétraèdres de silice - alumine; leur position est donc fortement influencée par celles des atomes de  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Il est donc nécessaire de prendre en compte la déformation des polyèdres autres que ceux où a lieu l'échange cationique. La Figure 5 a) a été réalisée en considérant que tous les polyèdres se déforment de façon semblable, ce qui n'est qu'une hypothèse, mais des résultats similaires sont obtenus si l'on considère que seuls les tétraèdres et les positions des cations interfoliaires se déforment non linéairement. Le point majeur à retenir est qu'avec le modèle de  $\delta HO^{2-}M^{z+}$ , on explique une forte démixtion par une déformation non linéaire des polyèdres de l'ordre de *quelques centièmes d'Angströms*. Le terme « déformation non linéaire » se comprend sur la Figure 5 a comme la courbure des courbes représentant les distances de liaison et reliant les pôles purs. Cette distance – de l'ordre du centième du rayon ionique de l'oxygène - est très faible, en deçà de la résolution de la diffraction X. Le résultat est principalement influencé par la grande sensibilité du modèle à la géométrie des tétraèdres de silice. Il semble donc difficile de s'affranchir de l'incertitude liée aux raffinements de structure des minéraux avec ce modèle, même en comparant les énergies le long d'une solution solide.

Nos conclusions quant au modèle de  $\delta HO^{2-}M^{z+}$  sous sa forme actuelle sont les suivantes :

1. Malgré sa sophistication, les incertitudes résiduelles de ce modèle sont trop élevées pour pouvoir appliquer directement les données thermodynamiques recalculées à des fins thermobarométriques.
2. L'incertitude sur le raffinement de structure, impossible à quantifier, empêche son application aux solutions solides à partir de structures mesurées par les méthodes usuelles.

3. Le modèle est hypersensible aux variations de distances tétraédriques, ce qui empêche son application directe aux solutions solides, et ce même à partir de structures calculées.

Nous avons travaillé à l'amélioration de ce modèle, et quelques points méritent d'être soulignés.

### 3. Améliorations possibles du modèle de $\delta HO^{2-} M^{z+}$

La première expression du terme  $\delta HO^{2-} M^{z+}$  se trouve dans le mémoire de Vieillard (1982). L'équation (3-9) devrait en théorie être un peu plus compliquée: il avait été approximé que la constante de Madelung de l'oxyde équivalait au « coefficient de Madelung de l'oxyde dans le composé ». Les guillemets sont nécessaires car cette définition n'est pas rigoureuse, nous confondons ici constante de Madelung et coefficients de potentiel électrostatique. Cette approximation revient à négliger une partie de la contribution de la structure au champ électrique. Une nouvelle expression prenant en compte une meilleure évaluation de l'énergie électrostatique par le calcul pour chaque minéral de ces coefficients de potentiel (désormais réalisable en un temps raisonnable dans l'espace réel, ou à effectuer dans l'espace réciproque) devrait permettre une amélioration du modèle.

Il est ensuite à noter que les polarisabilités effectives des cations et anions dans le composé et dans les oxydes de référence ne sont pas connues. Ces dernières, dans les oxydes, ont été évaluées par minimisation d'erreur en même temps que les valeurs de  $\delta HO^{2-} M^{z+} (oxyde)$ . Les polarisabilités électroniques des ions dans les composés sont approximées grâce à l'équation de Lorenz - Lorentz :

$$\alpha_{comp} = \frac{3.V_m}{4\pi} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (3-10)$$

Avec  $V_m$  volume molaire du composé et  $n$  indice moyen de réfraction.

Cette équation a originalement été définie pour les minéraux de haute symétrie, et le facteur de Lorenz  $4\pi/3$  (ici inversé) n'est strictement valide que pour les minéraux cubiques (Shannon et Fischer, 2006).

Les rayons des ions dans le composé sont calculés grâce à l'expression empirique de Shanker et al. (1973) qui les lie aux polarisabilités:

$$\frac{\alpha_{ion}^{comp}}{\alpha_{ion}} = \left( \frac{r_{ion}^{comp}}{r_{ion}} \right)^3 \quad (3-11)$$

Où  $\alpha_{ion}$  et  $r_{ion}$  sont les polarisabilités et rayons ioniques de référence des ions libres.

Les indices de réfraction des minéraux, y compris le long des solutions solides, peuvent être approximés par la relation de Gladstone - Dale (1864), elle aussi basée sur une sommation de valeurs liées aux oxydes constitutifs du composé. Les variations le long des solutions solides seront alors linéaires, ce qui est généralement admis (Teertstra, 2005) et mesuré pour les grenats (Kimura et al., 2002). Toutefois cela ne doit pas être généralisé à la légère car les indices de réfraction peuvent varier de façon non linéaire le long de certaines solutions solides (Bloss, 1985), certainement d'autant plus que les polyèdres (et donc les champs électroniques) sont déformés non linéairement. Une forte corrélation est en effet observée entre indice de réfraction et paramètres de maille (par exemple, Mori et al., 1995 ; Rocquefelte et al., 2006).

Ces différentes équations pourraient être remplacées par les valeurs, assez bien mesurées ou prédites, de polarisabilités des cations (très faibles), de l'oxygène (fonction de ses voisins) et des rayons des ions dans les structures (Feth, 1993 ; Gibbs, 1997 ; Downs, 2002 ; Kirfel et al., 2000, 2005 ; Shannon, 2006 ; entre autres).

Nous avons apporté ces modifications au modèle de  $\delta HO^{2-} M^{z+}$  sans obtenir d'amélioration sensible : il serait nécessaire de recommencer l'étape de minimisation d'erreur pour obtenir un nouveau jeu de valeurs de  $\Delta HO^{2-} M_i^{z+}$  (oxyde) compatible avec les nouvelles données apportées. Il est de plus apparu que la question de la dépendance du modèle au raffinement de structure ne serait pas résolue pour autant.

Nous nous sommes donc orientés vers une approche différente pour 1) avoir des critères objectifs sur la qualité d'un raffinement de structure minérale, 2) pouvoir estimer des enthalpies de formation uniques pour chaque pôle pur, et si possible, inter-cohérentes et 3) être en mesure de calculer l'énergie d'excès le long des solutions solides. Ce dernier point fait l'objet d'un chapitre à part, le dernier de cette partie.

Nous présentons ici le fonctionnement du programme GULP. Utiliser ce programme résout le problème de la dépendance du modèle de  $\delta HO^{2-} M^{z+}$  au raffinement de structure.

## 4. Utilisation de GULP, the General Utility Lattice Program

Nous avons utilisé le programme GULP (acronyme de *General Utility Lattice Program*) pour réaliser le calcul de l'énergie d'excès (présenté plus loin) et pour pouvoir *in fine* estimer des

enthalpies de formation inter-cohérentes en couplant ce programme avec le modèle du  $\delta HO^{2-} M^{z+}$ . Ce programme créé et mis à jour par Gale (1997) et Gale et Kohl (2003) est disponible en ligne à l'adresse <http://www.ivec.org/gulp/>. Il permet entre autres de calculer l'énergie réticulaire des minéraux. Une fonctionnalité très intéressante est la possibilité de minimiser cette énergie par modification de la structure du minéral, ce qui résout le problème de la dépendance au raffinement de structure utilisé. On garde un contrôle sur les structures ainsi générées en vérifiant la plausibilité (les structures calculées ne doivent pas différer de beaucoup des structures mesurées) et par le calcul des propriétés élastiques et de compressibilité des minéraux, ce que le programme réalise automatiquement.

La philosophie de ce type de modélisation repose sur l'approximation d'Hartree-Fock qui veut entre autres que les énergies relativistes mises en jeu lors d'interaction entre les électrons puissent être considérées négligeables. On peut alors calculer l'énergie interne  $U$  d'un minéral de la manière suivante:

$$U = \sum_i U_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k U_{ijk} + \dots \quad (3-12)$$

Les termes de cette décomposition sont les suivants :

$\sum_i U_i$  : Énergie spécifique des atomes.

$\sum_i \sum_j U_{ij}$  : Énergie des interactions entre couples atomiques.

$\sum_i \sum_j \sum_k U_{ijk}$  : Énergie des interactions entre 3 atomes.

C'est donc un modèle à l'échelle de l'atome et non de ses constituants que nous appliquons. Nous n'utiliserons pas une mécanique quantique.

Plusieurs possibilités s'offrent à l'utilisateur pour calculer l'énergie interne  $U$  du minéral. Nous avons utilisé la méthode la plus courante pour les minéraux silicatés, c'est à dire utiliser des potentiels de Buckingham pour modéliser les interactions au sein des paires d'atomes:

$$U_{ij}^{Buckingham} = A \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (3-13)$$

Où  $\frac{C_6}{r_{ij}^6}$  représente l'énergie d'attraction/répulsion dipôle à dipôle. C'est le premier terme de

l'équation tronquée de l'énergie de dispersion, et c'en est le plus significatif. Ce terme est calculé par une sommation d'Ewald.



A et  $\rho$  sont les potentiels de Buckingham du dipôle, ils varient selon chaque dipôle. A a la dimension d'une énergie et  $\rho$  d'une longueur.

La contribution énergétique de la polarisabilité est prise en compte par la création d'un modèle de core/shell (traduisible par coeur et enveloppe) où l'on dissocie le coeur chargé positivement de l'enveloppe chargée négativement des atomes. Ils représentent respectivement le noyau et les électrons de valence de l'atome. Ceci s'applique spécialement aux anions que l'on considère seuls réellement polarisables. Le coeur et l'enveloppe s'écrantant mutuellement, il est nécessaire de décrire les interactions entre cation (coeur uniquement) et enveloppe de l'anion voisin ainsi qu'entre coeur de l'anion et son enveloppe. Ce sera fait dans les deux cas grâce aux potentiels de Buckingham.

On rajoute une constante d'élasticité (*spring constant*)  $k_{core-shell}$  afin de décrire au mieux la polarisabilité alpha:

$$\alpha = \frac{q_{shell}^2}{k_{core-shell}} \quad (3-14)$$

L'énergie de polarisation du dipôle coeur - enveloppe vaut alors :

$$U^{polarisation} = -\frac{1}{2}\alpha V_f^2 \quad (3-15)$$

Où  $V_f^2$  est le champ électrique créé en ce dipôle.

Les forces à faible distance n'agissent que sur l'enveloppe tandis que le potentiel de Coulomb agit à la fois sur le coeur et sur l'enveloppe. Elles ont tendance à augmenter la polarisabilité en diminuant la constante  $k_{core-shell}$ , créant une dépendance de la polarisabilité à l'environnement. Pour résoudre ce problème, on fait le choix de garder la constante élastique  $k_{core-shell}$  fixe et de modifier par minimisation d'énergie la position de l'enveloppe par rapport au coeur de l'atome.

Les interactions entre atomes liés par la covalence sont généralement décrites par un potentiel de Morse, c'est typiquement le cas de l'eau structurale où le proton et l'oxygène qui le reçoit sont liés par un potentiel de Morse uniquement. L'énergie  $U_{ij}$  a alors la forme suivante :

$$U_{ij}^{Morse} = D_e \left[ \left( 1 - \exp(-a(r - r_0)) \right)^2 - 1 \right] \quad (3-16)$$

Où  $D_e$  est l'énergie de dissociation du couple d'atomes,  $r_0$  la distance d'équilibre et a un terme qui, couplé à  $D_e$ , décrit l'énergie due aux vibrations d'étirement (*stretching mode*).

Dans l'exemple du groupement hydroxyle, il est envisageable que seul l'oxygène portant le proton et non ce dernier interfère avec les autres atomes. Cet oxygène aura alors une charge moins négative que les autres oxygènes, de la valeur de la charge affectée au proton. Affecter des charges entières n'est par ailleurs pas une nécessité, Vinograd et al. (2004) ont par exemple montré qu'il pouvait être préférable de diminuer les charges formelles des atomes à 85% de leurs valeurs.

Les interactions entre trois corps (le troisième terme de l'expression de l'énergie interne U) sont principalement représentées comme des répulsions entre les paires d'atomes liées. Nous utilisons donc une expression harmonique de la forme suivante pour  $U_{ijk}$ , qui pénalise l'écart de la liaison à la géométrie qu'on attend d'elle (par exemple un tétraèdre pour l'ion  $\text{Si}^{4+}$ , l'angle O - Si - O étant alors de 109.47°):

$$U_{ijk} = \frac{1}{2} k_2 (\theta - \theta_0)^2 \quad (3-17)$$

Nous n'avons pas utilisé de terme décrivant des interactions entre quatre corps ou plus.

Lorsque plusieurs atomes occupent les mêmes sites cristallographiques, il est nécessaire de décrire précisément la structure et la position de chacun des atomes. C'est le cas des solutions solides et de tous les minéraux présentant de l'ordre/désordre sur un site. Ce problème est vaste et sera traité spécifiquement dans le chapitre suivant. On peut toutefois calculer assez rapidement une structure représentative du composé désordonné en fournissant au logiciel l'occupation partielle  $o_i$  du site par l'atome  $i$ . Le logiciel appliquera alors les approximations suivantes dites de champ moyen :

$$U_{ij}^{CM} = o_i o_j U_{ij} \quad (3-18)$$

et

$$U_{ijk}^{CM} = o_i o_j o_k U_{ijk} \quad (3-19)$$

Où  $U_{ij}^{CM}$  et  $U_{ijk}^{CM}$  sont les interactions entre  $i$  et  $j$  pondérées par l'approximation de champ moyen. Il faut noter que l'approximation de champ moyen produit des structures moyennes, à peu près représentatives des structures à l'état désordonné ; cependant cette approximation a d'importantes conséquences sur l'évaluation de l'énergie réticulaire. Les enthalpies de mélange

calculées le long de solutions solides à l'aide de cette approximation sont globalement surestimées (Allan et al., 2001).

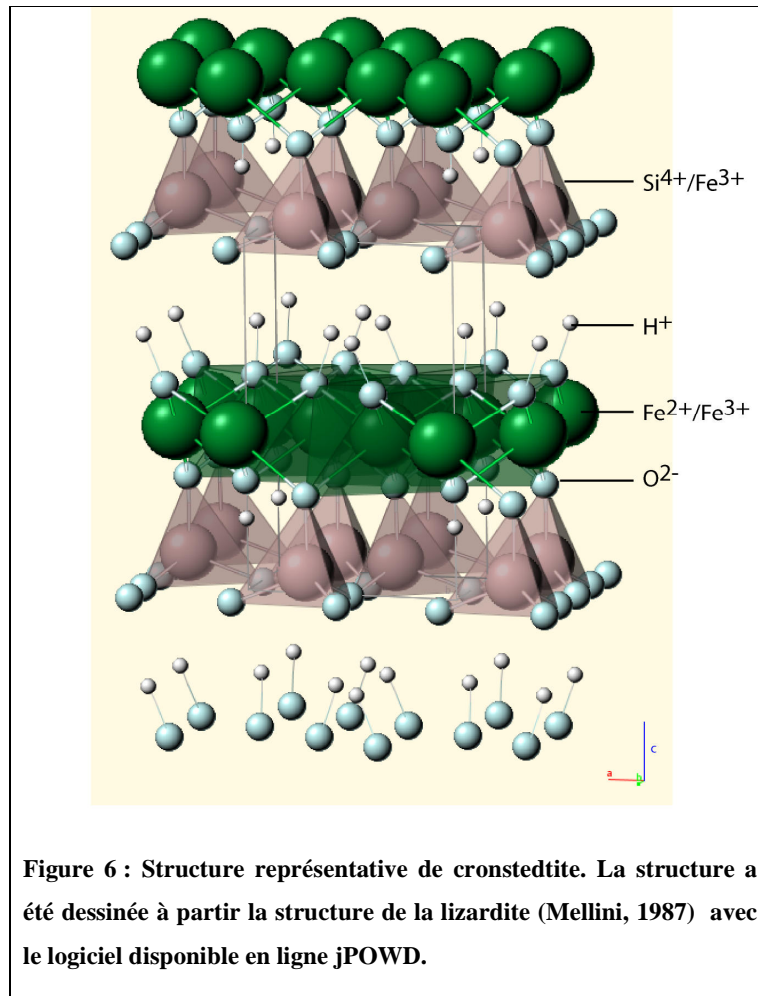
Une approximation très importante est faite lorsque l'on utilise des potentiels semi-empiriques : on considère qu'ils sont *transférables d'une structure cristalline à l'autre*. Ainsi on peut générer des structures non observées directement dans la nature, mais il est sage de garder cette approximation à l'esprit et donc de ne pas appliquer les potentiels d'une structure à une autre totalement différente (où par exemple la coordination des cations diffère) sans moyen de vérification.

Les différents paramètres, notamment les potentiels de Buckingham, ne sont pas connus à priori. Ils doivent être inter-cohérents lorsqu'il s'agit de les utiliser pour calculer une structure et ils ne doivent pas être choisis à la légère. Si on ne possède pas les paramètres *ad hoc* pour décrire une phase minérale, par exemple avec des liaisons entre atomes non décrites, il est possible de les estimer assez simplement. Il faut pour cela fournir au logiciel des structures minérales dans le système chimique d'intérêt et les propriétés élastiques de ces minéraux; il est alors possible d'adapter les paramètres manquants afin de minimiser la différence entre structures et propriétés observées et calculées. Un algorithme de minimisation d'erreur type Newton - Raphson est proposé, il demande tout de même un peu d'obstination lors de l'ajustement des paramètres car la nature harmonique des équations utilisées conduit à l'apparition de nombreux minimums locaux. La qualité des paramètres d'interaction recalculés dépendra de la qualité des structures, de leur nombre et du nombre de propriétés ajustées. Les calculs *ab initio* peuvent également fournir des jeux de potentiels transférables. Concernant les méthodes d'optimisation des structures minérales, c'est l'énergie interne ou l'énergie libre (approximée) qui est minimisée par le logiciel. Plusieurs algorithmes sont disponibles, y compris des algorithmes génétiques ou de recuit simulé (« simulated annealing ») permettant d'essayer de s'affranchir de la présence de minimums locaux.

Les bibliothèques actuelles ne permettent pas de calculer directement des enthalpies de formation de composés covalents avec GULP. L'énergie mise en jeu lors de la création de liaisons covalentes est compliquée à reproduire fidèlement avec ce type de modèle, même si les autres propriétés et structures des minéraux sont correctement calculées. Par contre, il est possible de générer des structures dont le système chimique est décrit par un jeu de potentiels supposés transférables. Combiner l'utilisation de GULP avec la méthode de  $\delta HO^{2-}M^{z+}$  (Vieillard, 1994a) permet d'estimer l'enthalpie de formation de phases qui n'existent pas dans le milieu naturel. Cela peut être tenté pour des minéraux avec des sites où l'occupation est partielle, avec de l'ordre - désordre, en appliquant l'approximation de champ moyen pour générer puis optimiser la structure.

## 5. Exemples d'application de la méthode du $\delta HO^{2-} M^{z+}$ combinée à des structures optimisées par GULP

Nous avons estimé l'enthalpie de formation de la cronstedtite, serpentine ferrique, avec cette approche. La cronstedtite représente un pôle pur ferrique de composition  $Fe_2^{2+} Fe_1^{3+,oct} Si_1^{4+} Fe_1^{3+,tetra} O_5(OH)_4$  qui n'a jamais été observé à notre connaissance, mais dont on connaît plusieurs structures le long de la solution solide qui la lie à la greenalite  $Fe_3^{2+} Si_2^{4+} O_5(OH)_4$  (Hybler, 2006). La structure représentative des cronstedtites (on entend par là les serpentines ferreuses et ferriques de la solution solide) est illustrée en Figure 6. Ces serpentines entrent dans la catégorie des phyllosilicates similaires aux micas dans la classification de Strunz. Elles comportent une couche tétraédrique sur laquelle s'échangent  $Si^{4+}$  et  $Fe^{3+}$  et un feuillet octaédrique occupé par  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Ces serpentines sont trioctaédriques et ne contiennent pas de cation interfoliaire. Les groupements hydroxyles y sont présents sur deux sites différents. Dans les deux cas ils sont attachés aux oxygènes constitutifs du feuillet octaédrique. Le premier sépare les feuillets octaédriques et tétraédriques en une couche continue (c'est la position dite « out »), le second est attaché aux oxygènes contigus aux oxygènes qui forment la pointe des tétraèdres (position « in »).



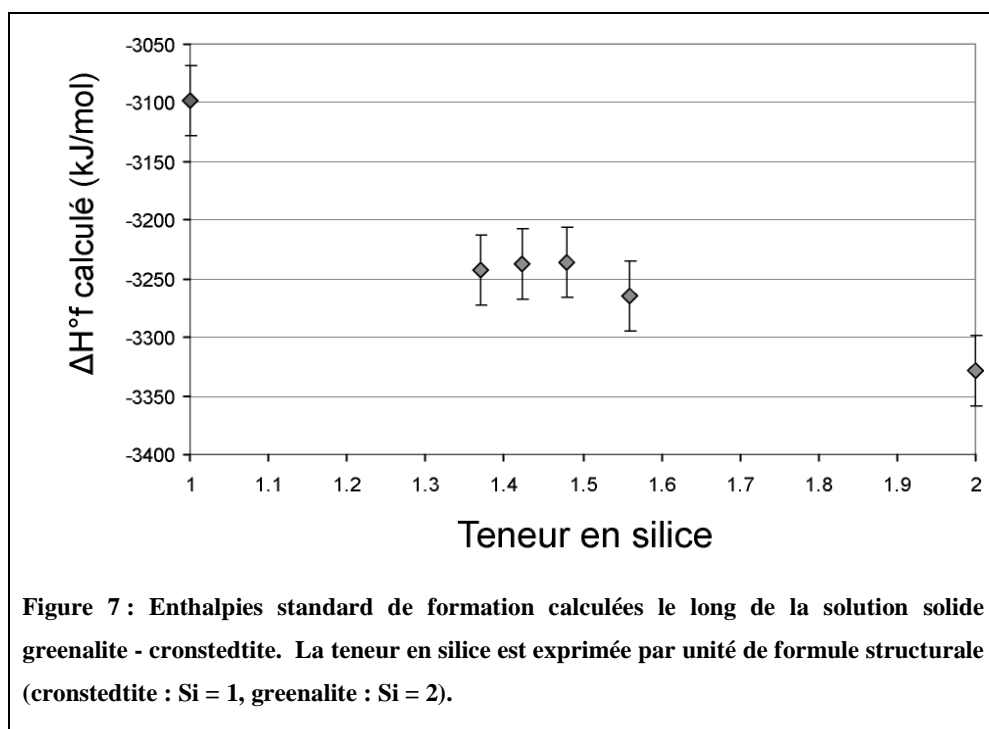
Nous avons utilisé le jeu de potentiels décrit par Vinograd et al. (2004, 2007). Ces potentiels constituent un système chimique assez étendu et ils s'appliquent bien aux phyllosilicates. Nous avons complété ce jeu par l'ajout du fer ferreux et ferrique et du groupement hydroxyle. Les potentiels nécessaires pour décrire ces structures ont été estimés avec GULP à partir des structures et propriétés élastiques (lorsque ces dernières étaient connues) de l'almandin ( $Fe_{octa/dodéca}^{2+}$ , Geiger et al., 1992), de l'hedenbergite ( $Fe_{octa/dodéca}^{2+}$ , Zang et al., 1997), de la lizardite (groupement hydroxyle, Guggenheim et al., 1998), de la greenalite (groupement hydroxyle et  $Fe_{octa/dodéca}^{2+}$ , Shirozu et al., 1965), de la pyrophyllite (groupement hydroxyle, Lee et Guggenheim, 1981), de l'hématite ( $Fe_{octa}^{3+}$ , Blake et al., 1966), de l'andradite ( $Fe_{octa}^{3+}$ , Armbruster et al., 1993), de la magnétite (supposée désordonnée,  $Fe_{octa}^{3+}$ ,  $Fe_{tétra}^{3+}$ , Haavik et al., 2000), de la fayalite ( $Fe_{octa/dodéca}^{2+}$ , Kudoh et al., 1986), de l'hercynite ( $Fe_{octa/dodéca}^{2+}$ , Hill, 1984) et de la ferrosilite ( $Fe_{octa/dodéca}^{2+}$ , Sueno et al., 1976). Les parenthèses indiquent le ou les potentiels recherchés et la provenance de la structure. Les propriétés élastiques de ces minéraux sont issues de Knittle (1994). Le jeu de potentiel obtenu est

décrit dans le Tableau 1. Un exemple de comparaison entre structures mesurées et calculées à l'aide de ces potentiels est fourni dans le Tableau 2. Il faut noter que pour le fer ferrique tétraédrique les contraintes sont particulièrement faibles. Il est toutefois possible de générer une structure correcte de serpentine avec ce jeu de potentiels.

Le Tableau 3 fournit les structures calculées pour la lizardite, la greenalite et la cronstedtite, à comparer avec les structures mesurées de lizardite (pure) et le long de la solution solide cronstedtite - greenalite. Les structures des pôles magnésiens et ferreux semblent bien reproduites par le modèle. La structure du pôle cronstedtite paraît un peu déformée par rapport aux autres pôles. Cependant, les propriétés élastiques calculées de la cronstedtite sont proches de celles des autres pôles.

Les structures ainsi générées nous permettent d'appliquer la méthode de Vieillard (1994a) pour estimer l'enthalpie de formation de ces serpentines. Nous avons calculé avec cette méthode les enthalpies de formation de la cronstedtite, de la greenalite et de quatre serpentines de compositions intermédiaires dont les structures ont été mesurées par Hibler (2006). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4 et graphiquement en Figure 7.

Il est difficile d'estimer l'incertitude sur les structures générées avec GULP, d'autant plus que l'on ne tient pas compte de l'ordre plus que probable au sein des feuillets tétraédriques et octaédriques (une «  $Fe^{3+}$  avoidance » semble inévitable, au moins à basse température), ni des phénomènes magnétiques qui peuvent avoir lieu. Les incertitudes représentées sur la figure ont été arbitrairement fixées à 30 kJ/mol, une valeur cohérente avec l'estimation de l'incertitude liée à une structure bien raffinée selon Vieillard (1994a).



Type de potentiel	Atomes	Valeur des paramètres				
		Å (eV)	$\rho$ (Å)	$C$ (eV . Å <sup>6</sup> )	$r_{\max}$ (Å)	
Buckingham	Si c – O1 c	995.922380	0.30457	0.0	12	
Buckingham	Si c – O2 s	995.922380	0.30457	0.0	12	
Buckingham	Al c – O1 c	1115.68660	0.291905	0	12	
Buckingham	Al c – O2 s	1115.68660	0.291905	0	12	
Buckingham	Mg c – O1 c	1190.5254	0.284037	0	12	
Buckingham	Mg c – O2 s	1190.5254	0.284037	0	12	
Buckingham	$Fe^{2+}$ c – O1 c	1376.177111	0.280717	0	12	
Buckingham	$Fe^{2+}$ c – O2 s	1376.177111	0.280717	0	12	
Buckingham	$Fe_{tétra}^{3+}$ c – O1 c	1284.594509	0.294196	0	12	
Buckingham	$Fe_{tétra}^{3+}$ c – O2 s	1284.594509	0.294196	0	12	
Buckingham	$Fe_{octa}^{3+}$ c – O1 c	1158.062766	0.309023	0	12	
Buckingham	$Fe_{octa}^{3+}$ c – O2 s	1158.062766	0.309023	0	12	
Buckingham	O s – O s	593.055530	0.321826	29.61488	8	
		$De$ (eV)	$a$ (Å <sup>-1</sup> )	$r_o$ (Å)	$r_{\max}$ (Å)	
Morse	O1 c – H c	6.433199	2.1986	0.9485	1.4	
		$K$ (eV . Å <sup>-2</sup> )				
Spring (c – s)	O c – O s	56.663970				
		k (eV.rad <sup>-2</sup> )	$\theta_0$ (°)	$r_{\max}$ (Å) (1-2)	$r_{\max}$ (Å) (2-3)	$r_{\max}$ (Å) (1-3)
Three-body	O s – AlT c – O s	1.0372	109.47	1.9	1.9	3.6
Three-body	O s – Si c – O s	2.5171	109.47	1.9	1.9	3.6
Three-body	O s – AlO c – O s	1.4693	90.0	1.9	1.9	3.6
Three-body	O s – Mg c – O s	1.0514	90.0	2.1	2.1	4.2
Three-body	O s – $Fe^{2+}$ c – O s	2.256254	90.0	2.15	2.15	4.0
Three-body	O s – $Fe_{octa}^{3+}$ c – O s	1.4693	90.0	1.9	1.9	3.6
Three-body	O s – $Fe_{tétra}^{3+}$ c – O s	0.318522	109.47	1.9	1.9	3.6

**Tableau 1 : Valeurs des potentiels semi-empiriques utilisés, selon Vinograd et al. (2004, 2007) et ce travail. Les charges des ions sont multipliées par 0.85 lors du calcul. c et s désignent respectivement core et shell (coeur et enveloppe). O1 désigne l'oxygène du groupement hydroxyle, O2 l'oxygène dans les autres cas.**

Paramètre	Valeur mesurée	Valeur calculée	Différence en %
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	1755.359134	1772.331587	0.97
a ( $\text{\AA}$ )	12.063000	12.101754	0.32
b ( $\text{\AA}$ )	12.063000	12.101754	0.32
c ( $\text{\AA}$ )	12.063000	12.101754	0.32
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.0	90.0	0
$\beta$ ( $^\circ$ )	90.0	90.0	0
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.0	90.0	0
Voigt Bulk Modulus (GPa)	157	159	1.26
Voigt Shear Modulus (GPa)	90	85	5.56

**Tableau 2 : Comparaison des structures et propriétés élastiques mesurées et calculées de l'andradite  $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Le cation de  $\text{Fe}^{3+}$  est hexacoordonné.**

Paramètre	Lizardite (Guggenheim et al. 1998)	Lizardite calculée	Greenalite calculée	Cronstedtite calculée (pôle pur)	Cronstedtite mesurée, $X_{\text{Greenalite}} = 0.48$ (Hybler, 2006)
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	179.036393	179.764415	182.208358	178.448272	184.959
a ( $\text{\AA}$ )	5.326000	5.426641	5.453396	5.616135	5.490
b ( $\text{\AA}$ )	5.326000	5.426641	5.453396	5.616135	5.490
c ( $\text{\AA}$ )	7.288000	7.048730	7.074627	6.532909	7.086
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
$\beta$ ( $^\circ$ )	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
$\gamma$ ( $^\circ$ )	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
Voigt Bulk Modulus (GPa)	82*	75	74	73	-
Voigt Shear Modulus (GPa)	45*	38	37	41	-

**Tableau 3 : Structures et propriétés de la lizardite, de la greenalite et de la cronstedtite calculées en appliquant l'approximation de champ moyen. La structure mesurée de la lizardite est proposée pour comparaison. Les astérisques indiquent les valeurs calculées par Auzende et al. (2006). La structure de cronstedtite mesurée par Hybler (2006) est fournie pour comparaison.**



Minéral	Composition	$\Delta H^{\circ}f$ (kJ/mol)
Cronstedtite « pôle pur »	$(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+})_{\text{M}}(\text{Fe}^{3+}\text{Si}^{4+})_{\text{T}}\text{O}_5(\text{OH})_4$	-3098.7028
Cronstedtites naturelles (Hibler, 2006)	$(\text{Fe}^{2+}_{2.48}\text{Fe}^{3+}_{0.52})_{\text{M}}(\text{Fe}^{3+}_{0.52}\text{Si}^{4+}_{1.48})_{\text{T}}\text{O}_5(\text{OH})_4$	-3235.6781
	$(\text{Fe}^{2+}_{2.56}\text{Fe}^{3+}_{0.44})_{\text{M}}(\text{Fe}^{3+}_{0.44}\text{Si}^{4+}_{1.56})_{\text{T}}\text{O}_5(\text{OH})_4$	-3264.3967
	$(\text{Fe}^{2+}_{2.42}\text{Fe}^{3+}_{0.58})_{\text{M}}(\text{Fe}^{3+}_{0.58}\text{Si}^{4+}_{1.42})_{\text{T}}\text{O}_5(\text{OH})_4$	-3237.7525
	$(\text{Fe}^{2+}_{2.37}\text{Fe}^{3+}_{0.63})_{\text{M}}(\text{Fe}^{3+}_{0.63}\text{Si}^{4+}_{1.37})_{\text{T}}\text{O}_5(\text{OH})_4$	-3243.057
Greenalite	$(\text{Fe}^{2+}_3)_{\text{M}}(\text{Si}^{4+}_2)_{\text{T}}\text{O}_5(\text{OH})_4$	-3328.2239

**Tableau 4 : Enthalpies standard de formation calculées avec le modèle de Vieillard (1994a) pour les serpentines générées précédemment et pour les cronstedtites mesurées par Hibler (2006). Les indices M et T représentent respectivement les sites octaédriques et tétraédriques.**

Nous ne pouvons pas utiliser les modèles de sommation d'oxydes de Chermak et Rimstidt (1989) ou de Van Hinsberg et al. (2005a) pour comparer les valeurs calculées pour les cronstedtites car ces modèles n'incluent pas d'enthalpies de formation du polyèdre  $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{H} - \text{O}$ .

Nous avons cependant pu procéder de la sorte pour la pyrophyllite et la paragonite, en évaluant leurs enthalpies de formation avec quatre méthodes différentes (les deux méthodes de sommation d'oxydes citées précédemment, la méthode du  $\delta HO^{2-}M^{z+}$  appliquées à des structures mesurées, et la méthode du  $\delta HO^{2-}M^{z+}$  appliquée sur des structures optimisées avec GULP). Les résultats sont comparés aux enthalpies de formation mesurées et à celles des bases de données inter-cohérentes de Berman (1996) et Holland et Powell (1998) dans le Tableau 5.

Origine et source	$\Delta H^{\circ}f$ (J/mol)	Minéral
Mesure, Robinson et al. (1982)	-5642200	Pyrophyllite
Base de données optimisée, Holland et Powell (1998)	-5640850	
Base de données optimisée, Berman (1996)	-5640780.66	
Calcul, Vieillard (1994b)	-5663020	
Calcul, $\delta HO^{2-} M^{z+}$ (Vieillard, 1994a) + GULP*	-5617623.3	
Calcul, Chermak et Rimstidt (1989)	-5650400	
Calcul, Van Hinsberg et al. (2005a)	-5784666	
Mesure, Robie et Hemingway (1984)	-5933070	Paragonite
Base de données optimisée, Holland et Powell (1998)	-5946330	
Base de données optimisée, Berman (1996)	-5944160.88	
Calcul, Vieillard (1994b)	-5918430	
Calcul, $\delta HO^{2-} M^{z+}$ (Vieillard, 1994a) + GULP*	-5927641.1	
Calcul, Chermak et Rimstidt (1989)	-5939000	
Calcul, Van Hinsberg et al. (2005a)	-6011249	

**Tableau 5 : Différentes valeurs de l'enthalpie standard de formation de la pyrophyllite et de la paragonite. (\*)**  
 Nous avons utilisé avec GULP le jeu de potentiels décrit en Tableau 1, majoritairement issu de Vinograd et al. (2004, 2007), auquel nous avons ajouté les potentiels liés au Na donnés par ces auteurs.

On voit dans le Tableau 5 que la méthode du  $\delta HO^{2-} M^{z+}$ , même combinée à l'utilisation du logiciel GULP, ne fournit pas une estimation sensiblement meilleure que l'algorithme de Chermak et Rimstidt (1989).

Dans les articles précédents, nous avons utilisé la méthode de Chermak et Rimstidt (1989) pour estimer les propriétés thermodynamiques des pôles purs. Nous avons ensuite ajusté les valeurs obtenues pour que nos modèles reproduisent le comportement observé des minéraux. Sans l'existence de ces contraintes, les résultats seraient beaucoup plus sujets à caution. Pour la contribution de l'eau libre à l'enthalpie des pôles hydratés, nous avons également utilisé une valeur liée à l'oxyde H<sub>2</sub>O (celle donnée par Ransom et Helgeson, 1993) que nous avons ajusté.

## 6. Conclusions sur l'estimation de l'enthalpie standard de formation par le calcul

Au vu des exemples d'estimation des propriétés thermodynamiques des phyllosilicates présentés ci-dessus, plusieurs conclusions s'imposent.

Tout d'abord, il n'est pas possible de calculer des enthalpies de formation directement incorporables aux bases de données inter-cohérentes. Quelle que soit la méthode sélectionnée, l'utilisateur désirant employer ces enthalpies de formation aura certainement à les modifier pour qu'elles reproduisent de façon acceptable le comportement des minéraux, du moins il en aura toute la latitude dans une gamme de l'ordre de la dizaine de kJ/mol. Il faut noter que la méthode de Chermak et Rimstidt (1989) donne sans effort des résultats assez précis pour les phyllosilicates.

Ensuite, la méthode du  $\delta HO^{2-}M^{z+}$  (oxyde) est beaucoup plus sophistiquée qu'une simple sommation d'oxydes mais elle ne donne pas de résultats sensiblement meilleurs. Par contre, il mérite d'être souligné que cette méthode macroscopique peut encore être améliorée. Cela sera possible en recommençant l'extraction d'un jeu de valeurs de  $\Delta HO^{2-}M_i^{z+}$  (oxyde) à partir de structures optimisées avec *GULP* et d'enthalpies de formation issues d'une base de données inter-cohérentes, en prenant soin d'appliquer les corrections au modèle proposées précédemment. En utilisant un jeu unique de potentiels semi-empiriques transférables et inter-cohérents pour optimiser les structures minérales, on devrait assurer la compatibilité du résultat avec la base de données thermodynamiques choisie. La technique du  $\delta HO^{2-}M^{z+}$  (oxyde) est bien compatible avec l'approximation de champ moyen, elle pourra donc être appliquée aux minéraux présentant de l'ordre - désordre. Faute de temps, ce travail n'a pas pu être mené à son terme durant cette thèse.

Finalement, il est clair qu'aucune des ces méthodes ne permet l'estimation de l'enthalpie de mélange le long d'une solution solide. Les solutions solides, même fortement non idéales, ont en effet des enthalpies d'excès dépassant rarement 10 kJ/mol (l'enthalpie d'excès de la solution solide muscovite - pyrophyllite n'atteint pas 9 kJ/mol selon Parra et al, 2002). Une résolution énergétique de l'ordre du kJ/mol est donc souhaitable pour les représenter correctement. Nous avons utilisé la méthode dite « des *Js* » qui permet une telle résolution. Cette méthode est basée sur l'évaluation de l'énergie réticulaire d'un grand nombre de configurations différentes d'un même minéral décrit par une supermaille. Elle est présentée en détail dans le chapitre suivant et appliquée à deux solutions solides d'intérêt pour la pétrologie de basse température.

## **Chapitre II: Order, disorder and atomistic modelling of solid solutions**

It has been highlighted that atomistic methods of calculating lattice energies do not allow the estimation of the absolute enthalpies of covalent compounds, such as silicates, using the Born-Haber-Fajans thermochemical cycle. However, this cycle implies that variations of lattice energy at standard conditions are equal to variations of standard state enthalpy of formation. Atomistic methods can then be applied to calculate the variations of energy between similar structures along solid solutions joints. For instance, Vinograd et al. (2001, 2004, 2007) have done such calculations in cordierites, pyroxenes and garnets.

In order to evaluate such energetic variations along a solid solution joint or between ordered and disordered structures, it is necessary to describe explicitly the position of each atom. The mean field approximation can then be avoided.

When atoms substitute on the same site, multi-scale ordering problems appear. When optimising structures or calculating energies with GULP, the unit cell used to describe the structure is repeated in each direction of space, leading to Long Range Order (LRO). LRO superimposes itself to Short Range Order (SRO) in the unit cell. It must be emphasized that energies and structures calculated with empirical potential atomistic methods are highly sensitive to SRO and LRO. Therefore, to obtain a proper estimate of lattice energies of disordered compounds, it is of crucial importance to generate correct cells. It must also be noted that if ordered structures have a lower enthalpy than disordered structures, the entropy of ordered structures will also be lower. Hence, the Gibbs free energy of ordered compounds is commonly higher than that of disordered compounds, with ordered structures seldom stable, and only at low temperatures. At high temperatures, the greater entropy of disordered compounds leads them to be stable phases. The temperature-dependence of ordering in muscovite has been calculated by Palin et al. (2001). It has been found that the well-known “Al avoidance” will be conserved in muscovite at temperatures as high as 1200K.

Using large supercells allows the generation of disordered compounds and the study of ordering. A supercell is a replication of the atomic positions of the unit cell in each three directions of space. Substituting atoms are then randomly positioned in the supercell. In this way, SRO is easily avoided, and LRO can be neglected if the supercells are large enough. However, using very large supercells to compute lattice enthalpies is highly time-consuming, especially with GULP. Each atomic position must be optimised to minimize the lattice energy of the compound. It is obvious that executing this process takes considerably longer for large cells containing numerous atoms. For

this reason, using GULP alone is not ideal. Another method, known as the *Js* method, allows a reliable estimation of the lattice energy of very large supercells. This chapter relates the application of the *Js* method to low-temperature phyllosilicates.

The method used and presented here is explained in detail in Warren et al. (2001) and Bosenick et al. (2001). It is a method often applied but frequently with slight algorithmic differences, for example by Vinograd et al. (2001, 2004, 2006, 2007). The fundamental principle of the *Js* method relies on the simplification of the calculation of lattice energy, so that large supercells can be processed. Disordered supercells can then be generated and their lattice enthalpy computed in a very short amount of time. There are essentially two major steps in this method. The first is the calibration of the energetic cost of substituting two (or more) atoms at a known distance. The energetic variations resulting from the substitution of these atoms in a very large supercell can then be computed in a second step.

## 1. The *Js* method: step 1, calculation of the *Js* exchange vector

First of all, one must compute a supercell of the mineral of interest. The supercell should be the largest that can be calculated in a reasonable length of time, given that several hundred to a few thousand structures will be optimized with GULP. A program is then created in order to automate the calculations with GULP. This program must be able to produce the input file for GULP, to execute the software, and then to read the results of each optimisation. Along a solid solution, a single calculus is sufficient to evaluate the lattice energy of an end-member with no ordering atoms (for example in the cases of pure Mg and Fe-carpholites, and of pyrophyllite). Between the end-members and for minerals showing ordering (such as Al-avoidance in muscovite), 50 to 100 structures per composition are sufficient to represent the global energetic variations between short range disordered and short range ordered structures (Dove, 2001). Ordered as well as disordered structures must be optimized to avoid sampling bias and to set as many energetic constraints as possible. The atomic positions of computed structures must then be saved.

Looking at the simple case of two atoms of equal charge A and B substituting in a simple network with only one site, lattice energy (or excess enthalpy) can be written as:

$$E = N_{AA}.E_{AA} + N_{BB}.E_{BB} + N_{AB}.E_{AB} \quad (E1)$$

Where  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$  and  $N_{AB}$  are respectively the number of bonds between two similar A atoms, B atoms, and two different atoms A and B.  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  and  $E_{AB}$  represent the energy required to create A-

A, B-B and A-B bonds. The “bond” term is improperly used here, because first-, second- and third-neighbours of A or B type are considered, and not true bonds between differently-charged atoms. The “bond” term is used for convenient representation of the energies of interaction. Typically, studied distances span from 3 to 10 Angstroms (Vinograd et al., 2006). It must be emphasized that in E1, calculation of the energy is restricted to pseudo-bonds between exchanging atoms, independent of the other atoms in the structure (such as oxygen atoms), which dramatically simplifies the calculation.

Knowing the number and the type of bonds in the structure of any compound is required but sufficient to evaluate its energetic state, as long as the energies associated to bonds are accurately calibrated. When calculating the number of A-A, B-B and A-B bonds in this simple case, several simplifications are possible. For each atom A, the probability that its neighbour at a given distance is an A atom is  $P_{AA}$ . The number of A-A bonds is then:

$$N_{AA} = \frac{1}{2} z \cdot N \cdot x \cdot P_{AA} \quad (E2)$$

$z$ ,  $N$  and  $x$  are the coordination number, the total number of bond at a given distance and the fraction of A atoms.  $(1-x)$  equals the fraction of B atoms, and the factor of  $1/2$  avoids counting each bond twice. The number of A-B bonds can be expressed as a function of the number of A-A bonds:

$$N_{AB} = z \cdot x \cdot N (1 - P_{AA}) = z \cdot x \cdot N - 2 N_{AA} \quad (E3)$$

And the number of B-B bonds is equal to the total number of bonds minus the A-A and A-B bonds:

$$N_{BB} = 1/2 z \cdot N - N_{AA} - N_{AB} = 1/2 z \cdot N (1 - 2 x) + N_{AA} \quad (E4)$$

With this formalism, the total energy of the compound may be expressed as a function  $N_{AA}$  only:

$$E = N_{AA} \cdot E_{AA} + N_{BB} \cdot E_{BB} + N_{AB} \cdot E_{AB} \quad (E1)$$

$$= N_{AA} \cdot E_{AA} + (1/2 z \cdot N (1 - 2 x) + N_{AA}) \cdot E_{BB} + (z \cdot x \cdot N - 2 N_{AA}) \cdot E_{AB} \quad (E5)$$

$$= N_{AA} \cdot (E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}) + 1/2 z \cdot N (2 x E_{AB} + (1 - 2 x)E_{BB}) \quad (E6)$$

$$= N_{AA} \cdot J + E0 \quad (E7)$$

Two new terms ( $E0$  and  $J$ ) have been introduced.  $E0$  varies only as a function of the composition, as it is related to the number of A-A bonds only by  $X$ . Working on pyrope-grossular garnets, Vinograd and Sluiter (2006) have argued that  $E0$  absorbs the effect of strain related to deformation of the end-members in the process of mixing, in systems with size mismatch. It is convenient to describe  $E0$  with the help of a Margules expansion:

$$E0 = X1.X2(A_1.X1 + A_2.X2) \quad (E8)$$

Where  $X1$  and  $X2$  are the mole fractions of components 1 and 2.  $A_1$  and  $A_2$  are two Margules parameters with the dimension of partial elastic energies of the components 1 and 2.

$J$  is the energy associated with exchanging the positions of A and B. It corresponds to the ordering reaction  $A-A + B-B = 2 A-B$  (which is explicitly demonstrated in E6).  $J$  is known as the exchange interactions vector. Values of  $J$  are of crucial importance in the following Monte Carlo simulation. A value of  $J$  is associated to each characteristic distance separating neighbouring atoms. The sign of the  $J$  value indicates if it is energetically favourable (positive  $J$ ) or not for the site to contain the same cations.

The values of  $J$ ,  $A_1$  and  $A_2$  are calculated in order to reproduce the lattice energies computed with GULP. As a perfect fit can not be obtained without considering all distances within the supercell, including very large distances, an error minimization procedure is usually required. The number of A-A bonds must be calculated for each structure optimized with GULP along the solid solution. The bonds must then be sorted by distance and, if necessary, brought together to ensure that atoms have good coordination numbers (this is necessary when distortion of slightly distorted structures is negligible). A critical distance beyond which interactions are assumed to be negligible is then selected, which may require several tests. Working on the diopside – jadeite solid solution, Vinograd et al. (2007) considered exchanging cations had no influence beyond 9 angstroms.  $Nd$  distances are conserved.

We now have the  $M$  matrix containing the number of A-A bonds for each structure as a function of each first-, second-, third-neighbour distance, etc.  $M$  has  $Ns$  rows and  $Nd$  columns.  $J$  is a row-vector with  $Nd$  elements, such as:

$$E_{fit} = M.J + E0 \quad (E9)$$

A procedure of minimization of the difference between the energies calculated with GULP and the energies calculated with E9 is generally necessary. The optimal  $A_1$  and  $A_2$  must be included in this procedure because  $J = M^{-1}(E_{GULP}-E0)$  depends on their values.

## 2. The Js method: step 2, Monte Carlo simulation

It is now possible to calculate the lattice energy (or excess enthalpy) of any compound with E7 for which the number of A-A bonds is known. It is then easy to test a lot of structures in a small amount of time, including very large supercells. The algorithm used in this study and described below allows evaluation of the lattice energy of tens of millions of structures with thousands of substituting atoms per day with a single-processor laptop. Far larger cells can be handled with more processors.

A supercell larger than the one used with GULP is then generated. Each atom involved in the substitution is numbered. It is unnecessary to know the positions of other atoms. Each bond must be identified before the Monte Carlo simulation by the number of the atoms that it separates. All the bonds are described by  $Nd$  matrices with one row and two columns per bond. Care must be taken so that each bond is only counted once. The Monte Carlo simulation is now ready to begin.

The strict minimum of the supercell structure is described, consisting of a single vector  $S$  with as many elements as the total number of substituting atoms. Each element of this vector equals 1 when an A atom is on this position, equalling 0 otherwise (B atom). The total composition of the cell is given by the sum of the  $S$  vector, which equals the number of A atoms.

The number of A-A bonds at the specific distance  $d_l$  is then calculated by the sum of the element-by-element product of the structure vector  $S$  indexed by the bond matrices:

$$N_{AA}d_l = \sum (S_i S_j) \quad (E10)$$

The total energy of the structure is obtained by multiplying the scalars obtained for each distance by the exchange vector  $J$  with E7.

In order to simulate the ordering of atoms, it is necessary to repeat this operation a multiple times, by randomly swapping the atoms. The procedure described hereafter is known as the Metropolis algorithm (1953). For this procedure, it is sensible to make sure that atoms of different types are swapped to avoid wasting computation time. The position of each atom in the cell must be tracked throughout the whole simulation. If the newly computed structure has a lower energy level than the previous one, it is conserved and the next substitution starts from this point. In the opposite case, the new configuration is accepted with the following probability:

$$P = \exp(-\beta \cdot \Delta E) \quad (E11)$$



$\Delta E$  is the (positive, in J/mol) energy variation between the two structures, and  $\beta = (1/K_B * T)$ .  $K_B$  is the Boltzmann constant (in J/K/mol,  $K_B \# 1.6803.10^{-23}$  J/K), and  $T$  is the temperature in Kelvin. The Boltzmann constant is equal to the ideal gas constant  $R$  divided by the Avogadro number. This operation allows the system to accept energetically unfavourable states with a correct thermodynamic weighting. The more energetically unfavourable, the more improbable it will be that the structure is conserved. In the calculation, a number between 0 and 1 is randomly chosen, if it is less than  $P$  the structure is conserved. Highly unfavourable configurations are rarely conserved. From this, an important conclusion can be drawn: the computed lattice enthalpy variations are dependent on temperature. This is of great significance because excess enthalpy is usually considered to be independent of temperature when calculating end-members activities in solid solutions.

A relaxation period is allowed in order to attain a pseudo equilibrium state. After that period, the lattice energies are averaged to obtain a reasonable estimate of the energy of the compound at this temperature and ordering. Vinograd et al. (2006) have allowed a period of relaxation of 40 million substitutions on a supercell containing 6144 exchangeable sites before averaging another 40 millions of substitutions. On smaller cells less substitutions are needed, and vice versa.

We have first applied the *Js* method to substituting Mg – Fe<sup>2+</sup> in carpholites.

### 3. Mg-Fe<sup>2+</sup> substitution in carpholites: a case study

Carpholites are inosilicates crystallized in the Ccca space group. They present numerous possible substitutions. We have studied in the present work only simple substitutions of cations of similar charges (Mg and Fe<sup>2+</sup>) in carpholites of the composition (Mg,Fe<sup>2+</sup>)Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>. K-, Li-bearing or other carpholites are not included in this model.

Carpholites are minerals of fundamental interest both in metamorphic studies and when building geodynamic reconstructions because their occurrence indicates high-pressure low-temperature metamorphism (i.e., subduction context). Numerous pressure-temperature-time paths involving carpholite are found abundantly in the literature (e.g. Black et al., 1991; Aley El Din K. El Shazly, 1995; Azanon and Goffé, 1997; Theye et al., 1997; Agard et al., 2000). These works are chiefly based on the thermodynamic properties extracted by Vidal et al. (1992). However, these thermodynamic data are incomplete: only the enthalpy of formation of the magnesian end-member has been calculated, and the Mg-Fe<sup>2+</sup> substitution alone has been investigated. This substitution has been considered to be ideal, but there is little evidence whether it's fully ideal or slightly non-ideal

(Vidal O., pers. comm.). The energetic cost of the  $\text{Mg-Fe}^{2+}$  exchange has important implications principally because estimated pressure is sensitive to the amount of iron incorporated in the carpholite. We propose to verify the hypothesis of Vidal et al. (1992) by calculating the excess enthalpy with the  $J_s$  method.

In carpholite, bivalent cations are hexacoordinated. Mg and  $\text{Fe}^{2+}$  are linked both to oxygen and to hydroxyl groups. The structure of the Mg and  $\text{Fe}^{2+}$  end-members have been optimized with GULP and with our own set of empirical potentials presented above and compatible with the set of Vinograd et al. (2006), from the structure of a Mg-rich carpholite described by Viswanathan (1981). The structures calculated with GULP are different from the original structures by a few percent (Table 1), but remain in global accordance with the original structure and with others available crystal refinements (e.g., Lindemann 1979).

Structure	a (Å)	b(Å)	c(Å)
Lindemann, 1979 ( $\text{Mn}_{0.97}\text{Mg}_{0.08}\text{Fe}^{2+}_{0.07}$ ) ( $\text{Al}_{1.90}\text{Fe}^{3+}_{0.01}$ ) $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$	13.718	20.216	5.132
Viswanathan, 1981 ( $\text{Mg}_{0.796}\text{Fe}^{2+}_{0.204}$ ) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$	13.714	20.079	5.105
Fe-carpholite (this study)	13.797	20.20	5.116
Mg-carpholite (this study)	13.720	21.259	5.470

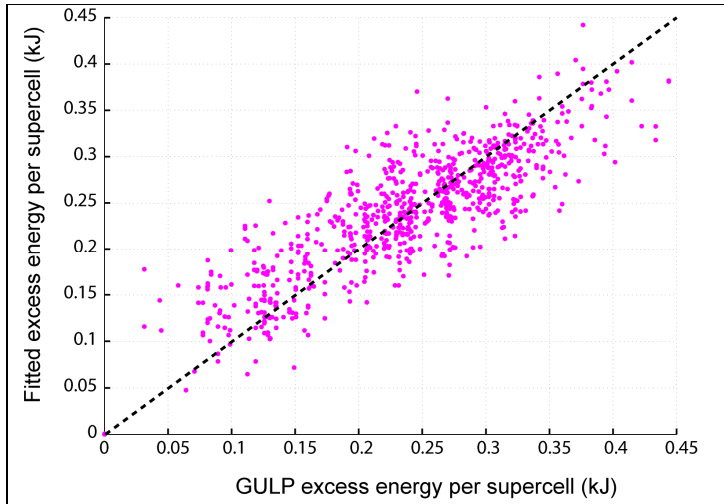
**Table 1 : Compared cell dimensions of carpholites, measured and computed.**

We have generated a 2x1x1 supercell of carpholite, such that no LRO could take place beneath 15 Angstroms. This supercell has the composition  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{16}\text{Al}_{32}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}(\text{OH})_{64}$ . Along the solid solution, 281 structures have been computed in the supercell, with the following compositions:  $\text{XMg} = 1$  (1),  $\text{XMg} = 1/16$  (1),  $\text{XMg} = 3/16$  (20),  $\text{XMg} = 4/16$  (120),  $\text{XMg} = 5/16$  (20),  $\text{XMg} = 6/16$  (120),  $\text{XMg} = 7/16$  (20),  $\text{XMg} = 8/16$  (220),  $\text{XMg} = 9/16$  (20),  $\text{XMg} = 10/16$  (120),  $\text{XMg} = 11/16$  (20),  $\text{XMg} = 12/16$  (120),  $\text{XMg} = 13/16$  (20),  $\text{XMg} = 14/16$  (120),  $\text{XMg} = 15/16$  (1),  $\text{XMg} = 0$  (1). The number in brackets indicates how many structures were sampled at each composition. We calculated the excess energy along the solid solution joint for each computed supercell, which is the difference between the computed energy and the linear combination of the end-members' energies.

The structure of carpholite has been investigated in order to identify the specific distances of neighbours. We considered 10 neighbouring distances  $< 10$  Angstroms. For each configuration tested with GULP, the number of Mg-Mg bonds at each specific distance was counted with the use of our own code. The  $M$  matrix containing the number of bonds in 281 rows and 10 columns has been used to calculate the  $J_s$  vector associated with values of  $A1$  and  $A2$ . The resulting values of  $J_s$  are listed with the distances in Table 2. The  $J_s$  are compatible with  $A1 = 1.1324 \text{ kJ/mol}$  and  $A2 = 1.1524 \text{ kJ/mol}$ . These values (per mol of supercell) are very low compared to what can be found in literature or along the muscovite - pyrophyllite joint (this work) because Mg -  $\text{Fe}^{2+}$  substitution is not highly energetic. The quality of the fit is presented in Figure 1. The dispersion is quite large, due to the very low energies involved in the substitution. From these low (but positive) excess energies, one can expect that Mg- $\text{Fe}^{2+}$  substitution in carpholites is close to ideality.

Distance (Å)	Fitted value (J)
3.94	-15.4
5.31	-20.6
5.43	-8.3
5.48	3.7
5.97	15.6
6.71	-2.8
7.38	-9.7
7.60	3.1
8.68	5.3
8.90-9.1	6.2

**Table 2 : Assigned  $J$  parameters in Mg-Fe carpholites.**



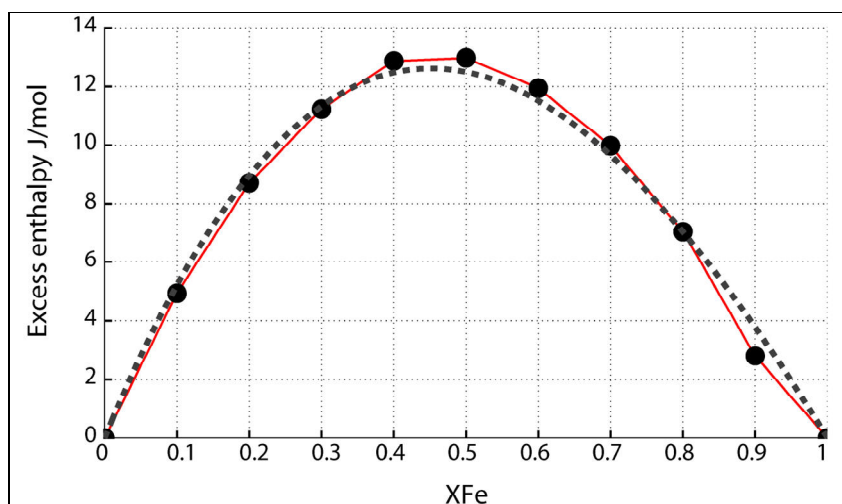
**Figure 1 : Graphical representations of the quality of the fitted exchange interactions shown as a plot of lattice energies calculated with GULP vs. energies of parameterized model. Each point represents a configuration used in the analysis. The dashed line has unit gradient and passes through the origin. It represents a perfect fit.**

The Monte Carlo simulation has been performed with a 4 x 4 x 4 supercell multiple of the unit cell of muscovite. This supercell has the following composition:  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{256}\text{Al}_{512}\text{Si}_{512}\text{O}_{1536}(\text{OH})_{1024}$ . All calculations have been carried out at 300K and 1 bar. The simulation has been carried out at nine different compositions; no Monte Carlo simulation was needed for end-members. This value was found to be large enough to achieve convenient equilibrium for a supercell of this size.

Results of the Monte-Carlo simulations are displayed in Figure 2. It can be seen that the computed excess enthalpy along the solid solution joint is positive. In the standard structural formula  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ , the excess enthalpy can be approximated by the following Margules parameters:

$$\text{WH}_{\text{Mg-Fe}} = 59 \text{ J/mol and } \text{WH}_{\text{Fe-Mg}} = 51 \text{ J/mol}$$

These Margules parameters are very low, confirming the assumption of Vidal et al, (1992) about the ideality of the  $\text{Mg-Fe}^{2+}$  substitution in carpholites. The solid solution can be considered fully ideal because this excess enthalpy is absolutely negligible.



**Figure 2 :** Calculated enthalpies of mixing along the Mgcarpholite - Fecarpholite joint after Monte-Carlo simulation (black dots) and corresponding excess enthalpy approximated by Margules parameters given in the text (dashed line). The energies are expressed for the standard structural formula  $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$

We used in this Monte-Carlo simulation a supercell of relatively small size, for the reason that the Mg -  $\text{Fe}^{2+}$  exchange is energetically low. Using a larger supercell may provide better results when focusing on ordering processes. However, consider a small system is sufficient to reach the aim of this study.

Applying the  $J_s$  method for the Mg- $\text{Fe}^{2+}$  substitution in carpholites has been done by considering only two cations exchanging in a simple network. Calculating the excess enthalpy along the muscovite-pyrophyllite solid solution with this method revealed to be more complicated.

#### 4. Estimation of excess enthalpy due to the pyrophyllitic substitution

It has been previously highlighted that the behaviour of phengites, illites and smectites can be described within a single solid solution model. The pyrophyllitic substitution occupies a very important place in this solid solution model: Juang et al. (1990) have argued that the solvus between muscovite and pyrophyllite suggests that most clay minerals (frequently with intermediate compositions) are metastable in surface conditions. In the thermodynamic model of Parra et al. (2002) as well as in our previous work, interactions between interlayer cations and vacancies are depicted by a largely positive Margules parameter on enthalpy of mixing, so distinct interlayer cation- rich phases (e.g., muscovite, paragonite, margarite) and pyrophyllite-rich phases are allowed

to coexist without mixing. Intermediate illite- and smectite-like compositions are then energetically penalized. We suggested before that incorporating molecular water in interlayer positions could enhance clay stability. However, estimating excess enthalpy of mixing of the pyrophyllitic substitution independently from experimental constraints, especially for low kinetics, remains of fundamental interest. The magnitude of the excess parameters is indeed very poorly constrained. Moreover, with the excess parameters in enthalpy, entropy and volume being dependent of one another, it is likely that these parameters are globally overestimated (Parra T., pers. comm.). In the following study, we report the results from the computation of the excess enthalpy along the muscovite-pyrophyllite joint. Because the K-O interaction parameters are not contained in our set of potential parameters, and because fitting new K-O interaction parameters compatible with the previously used dataset of Vinograd (2007) is a long task (requiring *ab initio* calculation), we used the potential parameters given by Palin et al. (2001) and used by Warren et al. (2001) and Bosenick et al. (2001). These authors have studied ordering in muscovite with this dataset, and found that it can be applied to compute the structure of pyrophyllite. The potentials used in this work are presented in Table 3. Their quality is discussed in many publications (Dove et al. 1993, Thayaparam et al. 1994, 1996, Dove et al. 2000, Palin et al. 2001, among others).

The pyrophyllitic substitution ( $K^+ + Al^{3+} = Si^{4+} + \square$ ) is rather complicated to model. The model of Parra et al. (2000) being an ionic model, the energetic cost of the pyrophyllitic substitution is described by Margules parameters involving several crystallographic sites. Parra et al. (2000) described Al-avoidance of muscovite by using two distinct tetrahedral sites T1 and T2 of double multiplicity;  $Al^{3+}$  is allowed to occupy only the T2 site. In this model,  $Al^{3+} / Si^{4+}$  mixing on T2 is thought to be ideal. Conversely,  $K^+ / \square$  mixing in interlayer positions is strongly non-ideal in their model, with a Margules parameter as high as 40 kJ/mol. Consequently, in this ionic model, all the excess enthalpy of mixing is reported on the interlayer site. With the *Js* method, the calculated excess enthalpy of mixing integrates interactions on all exchanging sites, this being the philosophy of a molecular model. If mathematically possible, it is difficult to distinguish interactions acting on different sites because of their dependency on one another (all *Js* values are calculated at once). However, compatibility with previous work of Parra et al. (2000), among others, implies a positive excess enthalpy to be found. Furthermore, if tetrahedral mixing is ideal, the excess enthalpy Margules parameter  $WH_{Ms-Prl}$  should be close to 40 kJ/mol in order to validate the model of Parra et al. (2000).

Potential type	Atoms	Parameter values				
		$\tilde{A}$ (eV)	$\rho$ (Å)	$C$ (eV . Å <sup>6</sup> )	$r_{\max}$ (Å)	
Buckingham	Si c – O1 c	999.9	0.3012	0	8	
Buckingham	Si c – O2 s	1283.9077	0.3205	10.66	8	
Buckingham	Al c – O1 c	1142.6772	0.29912	0	8	
Buckingham	Al c – O2 s	1460.3	0.29912	0	8	
Buckingham	K c – O s	65269.7	0.213	0	8	
Buckingham	O s – O s	22764	0.149	27.88	8	
Buckingham	H c – O2 s	325	0.25	0	8	
		$D$ (eV)	$a$ (Å <sup>-1</sup> )	$r_0$ (Å)	$r_{\max}$ (Å)	
Morse	O1 c – H c	7.0525	2.1986	0.9485	1.4	
		$K$ (eV . Å <sup>-2</sup> )				
Spring (c – s)	O c – O s	74.92				
		$k$ (eV.rad <sup>-2</sup> )	$\theta_0$ (°)	$r_{\max}$ (Å) (1-2)	$r_{\max}$ (Å) (2-3)	$r_{\max}$ (Å) (1-3)
Three-body	O s – AlT c – O s	2.0974	109.47	1.8	1.8	3.2
Three-body	O s – Si c – O s	2.0974	109.47	1.8	1.8	3.2
Three-body	O s – AlO c – O s	2.0974	90.0	2.2	2.2	3.2

**Table 3 : Values used in the model interatomic potentials, after Palin et al. (2001).**

Optimizing the structure of pyrophyllite is straightforward with GULP. In order to represent full solid solution from pyrophyllite to muscovite, we used a muscovite structure as a starting point. In this structure, Al<sup>3+</sup> and K<sup>+</sup> have been totally substituted by Si<sup>4+</sup> and vacancies (i.e., without interlayer cations). A pyrophyllite in C/2c space group was obtained, and is presented in Table 4. True pyrophyllites are triclinic and pinacoidal, i.e. with much lower symmetry than monoclinic muscovite. However studying phase transitions and solid solutions in conjunction with the *Js* method is not possible, and is far beyond the scope of this study. Nonetheless, this problem could be solved by repeating the same study from the opposite point of view: generating a solid solution from a triclinic pinacoidal pyrophyllite structure towards a triclinic pinacoidal muscovite structure. Results could then be compared and phases with the lowest Gibbs free energy conserved. Nevertheless, the model of Parra et al. (2002) has been calibrated in phengites and illites, where K-deficiency is generally limited and therefore where the monoclinic structure of muscovite is likely to be conserved.

Modelling the structure of pure muscovite requires the use of the *Js* method due to ordering in tetrahedral position (Al-avoidance). This well-known rule states that tetrahedral Al<sup>3+</sup> cations stand at the highest distance from one another, so that energy due to the deformation of tetrahedrons and

charge heterogeneity is minimized. Working on muscovite, Bosenick et al. (2001) have found that  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  ordering was maintained at temperatures as high as 1200K; clearly, such a phenomenon must be carefully accounted for.

Parameter	Muscovite Catti (1994)	Calculated muscovite	Calculated pyrophyllite
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	938.33	934.77	922.46
a ( $\text{\AA}$ )	5.2108	5.20	5.17
b ( $\text{\AA}$ )	9.0399	9.15	9.13
c ( $\text{\AA}$ )	20.021	19.79	19.62
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90.0	90.0	90.0
$\beta$ ( $^\circ$ )	95.76	96.84	96.14
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90.0	90.0	90.0

**Table 4 : Optimized structures of muscovite and pyrophyllite in C 1 2/C 1 space group. The muscovite structure of Catti (1994) is presented for purposes of comparison.**

120 ordered and disordered structures of a 2 x 2 x 1 supercell of pure muscovite have been generated with GULP. This supercell contains 64 tetrahedral positions on which  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  have been exchanged, and 16 interlayer positions fully occupied by  $\text{K}^+$ . Along the solid solution, 281 structures have been computed in a 2 x 1 x 1 supercell, with the following compositions: XK = 14/16 (20), XK = 10/16 (80), XK = 8/16 (80), XK = 6/16 (80), XK = 2/16 (20), XK = 0 (1) . The number in brackets indicates how many structures were sampled at each composition. This solid solution therefore involves two tetrahedral sites where  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  exchange, and one interlayer site where  $\text{K}^+$  compensates for the charge deficiency of the tetrahedral sheet. The two tetrahedral sites have been considered like one, as in the work of Bosenick et al. (2001). There are hence three ordering reactions, from which two are intra-site reactions:



The third ordering reaction describes the inter-site interactions:





The former simple formalism of carpholites is no longer valid, because calculating energy can not be reduced to counting Si/Si bonds. However, using assumptions similar to those of E1, the energy of the compound can be written as:

$$E = N_{SiSi} \cdot E_{SiSi} + N_{AlAl} \cdot E_{AlAl} + N_{SiAl} \cdot E_{SiAl} + N_{KK} \cdot E_{KK} + N_{\square\square} \cdot E_{\square\square} + N_{K\square} \cdot E_{K\square} \\ + N_{SiK} \cdot E_{SiK} + N_{Si\square} \cdot E_{Si\square} + N_{AlK} \cdot E_{AlK} + N_{Al\square} \cdot E_{Al\square} \quad (E15)$$

For the reader's convenience, we have chosen to name the bonds explicitly by the cations with which they are associated. For the intra-sites interactions, the same relations as given earlier can be applied (see E1 to E7), what leads to:

$$E = N_{AlAl} \cdot J_T + N_{KK} \cdot J_{XII} + EO + N_{SiK} \cdot E_{SiK} + N_{Si\square} \cdot E_{Si\square} + N_{AlK} \cdot E_{AlK} + N_{Al\square} \cdot E_{Al\square} \quad (E16)$$

Where  $J_T$  is the exchange interactions vector of the tetrahedral site,  $J_{XII}$  the exchange interactions vector of the interlayer site, and  $EO$  integrates the composition-dependent interactions of both sites.

Inter-site interaction energy is then equal to:

$$E_{inter} = N_{SiK} \cdot E_{SiK} + N_{Si\square} \cdot E_{Si\square} + N_{AlK} \cdot E_{AlK} + N_{Al\square} \cdot E_{Al\square} \quad (E17)$$

To calculate  $E_{inter}$ , some constraints apply and allow a simplification of the calculation. Firstly, the total number of bonds is constant:

$$N_{inter} = N_{SiK} + N_{Si\square} + N_{AlK} + N_{Al\square} \quad (E18)$$

Second, along the solid solution, the pyrophyllitic substitution constrains the compositions of the sites:

$$X_{Si} = 1 - X_{Al} \quad (E19)$$

$$X_K = 1 - X_{\square} \quad (E20)$$

$$X_{Al} = X_K/4 \quad (E21)$$

Where  $X_{Si}$  is the fraction of Si cations in the tetrahedral sheet.  $X_{Si}$  varies thus from 0.75 in muscovite ( $X_K = 1$ ,  $X_{Al} = 0.25$ ) to the unity in pyrophyllite ( $X_K = 0$ ,  $X_{Al} = 0$ ).

The number of inter-site bonds is:

$$N_{SiK} + N_{Si\Box} = X_{Si} \cdot N_{inter} \quad (E22)$$

$$N_{AlK} + N_{Al\Box} = X_{Al} \cdot N_{inter} \quad (E23)$$

$$N_{KAl} + N_{KSi} = X_K \cdot N_{inter} \quad (E24)$$

$$N_{\Box Al} + N_{\Box Si} = X_{\Box} \cdot N_{inter} \quad (E25)$$

We can then simplify the expression of  $E_{inter}$ .

From E22, E23 and E24, we generate:

$$N_{Si\Box} = X_{Si} \cdot N_{inter} - N_{SiK} \quad (E26)$$

$$N_{Al\Box} = X_{Al} \cdot N_{inter} - N_{AlK} \quad (E27)$$

$$N_{SiK} = X_K \cdot N_{inter} - N_{AlK} \quad (E28)$$

We substitute in E22 and E23, to obtain the following:

$$E_{inter} = N_{AlK} \cdot E_{AlK} + E_{Al\Box} (X_{Al} \cdot N_{inter} - N_{AlK}) + N_{SiK} \cdot E_{SiK} + E_{Si\Box} (X_{Si} \cdot N_{inter} - N_{SiK}) \quad (E29)$$

$$E_{inter} = N_{AlK} \cdot (E_{AlK} - E_{Al\Box}) + N_{SiK} (E_{SiK} - E_{Si\Box}) + E_{Al\Box} \cdot X_{Al} \cdot N_{inter} + E_{Si\Box} \cdot X_{Si} \cdot N_{inter} \quad (E30)$$

Some terms independent of the number of bonds arise. We continue the process by substituting E28 into E30:

$$\begin{aligned} E_{inter} = & N_{AlK} \cdot (E_{AlK} - E_{Al\Box}) + (X_K \cdot N_{inter} - N_{AlK}) \cdot (E_{SiK} - E_{Si\Box}) \\ & + E_{Al\Box} \cdot X_{Al} \cdot N_{inter} + E_{Si\Box} \cdot X_{Si} \cdot N_{inter} \end{aligned} \quad (E31)$$

$$\begin{aligned} E_{inter} = & N_{AlK} \cdot (E_{AlK} - E_{Al\Box} + E_{Si\Box} - E_{SiK}) + X_K \cdot N_{inter} \cdot E_{SiK} - X_K \cdot N_{inter} \cdot E_{Si\Box} \\ & + E_{Al\Box} \cdot X_{Al} \cdot N_{inter} + E_{Si\Box} \cdot X_{Si} \cdot N_{inter} \end{aligned} \quad (E32)$$

The term  $(E_{AlK} - E_{Al\Box} + E_{Si\Box} - E_{SiK})$  is directly linked to the inter-site ordering reaction E14. It is possible to express it with an exchange interactions vector  $J_{inter}$ . Having done so, and simplifying, we have the final expression:

$$E_{inter} = N_{AlK} \cdot J_{inter} + N_{inter} \cdot XK \cdot (E_{SiK} + 1/4 \cdot E_{Al\Box} - 1/4 \cdot E_{Si\Box}) \quad (E33)$$

We have thus demonstrated that counting the number of Al-K bonds is sufficient to calculate the inter-site energy along the muscovite-pyrophyllite solid solution. The term  $N_{inter} \cdot XK \cdot (E_{SiK} + 1/4 \cdot E_{Al\Box} - 1/4 \cdot E_{Si\Box})$  depends only on the composition, and on constants that will be included in the error minimization. The  $1/4$  factors originate from compositional constraints. The total energy of the compound can then be estimated by taking the sum of the three exchange interactions vectors and adding two composition-dependent constants:

$$E = N_{AlAl} \cdot Jt + N_{KK} \cdot JXII + N_{AlK} \cdot J_{inter} + E0 + EI \quad (E34)$$

With

$$EI = N_{inter} \cdot XK \cdot (E_{SiK} + 1/4 \cdot E_{Al\Box} - 1/4 \cdot E_{Si\Box}) \quad (E35)$$

With this formalism, it should be noted that the sum of the vector  $J_{XII}$  must be null, in order to avoid calculating excess energies in end-members. In muscovite, all interlayer bonds are of K-K type. In pyrophyllite all tetrahedral bonds are of Si-Si type (alternatively, all Si-Si bonds could have been summed, this is detailed later). Depending on the method of computing energies, the sum of  $J_{inter}$  may not equal zero. Only one value of  $E0$  will be calculated using the E8 equation, in order to reduce the number of parameters to be optimized. For pure muscovite and pyrophyllite, the value of  $E0$  is thus zero. In muscovite, the presence of ordering dictates the calculation of one optimal constant value for the term  $E_{SiK} + 1/4 \cdot E_{Al\Box} - 1/4 \cdot E_{Si\Box}$  of E35 must be included.

The choices of which cations use to count the bonds are not random; it is important to preserve the efficiency of the Monte Carlo algorithm. Thus, it is preferable to count bonds between Al-Al, K-K and Al-K. To fully describe the structure, we attribute the value of one to Al and K, and zero to Si and  $\Box$ . This is represented in two matrices, one for each site. The product of the bonded atoms in the different matrices is equal to  $N_{AlK}$ .

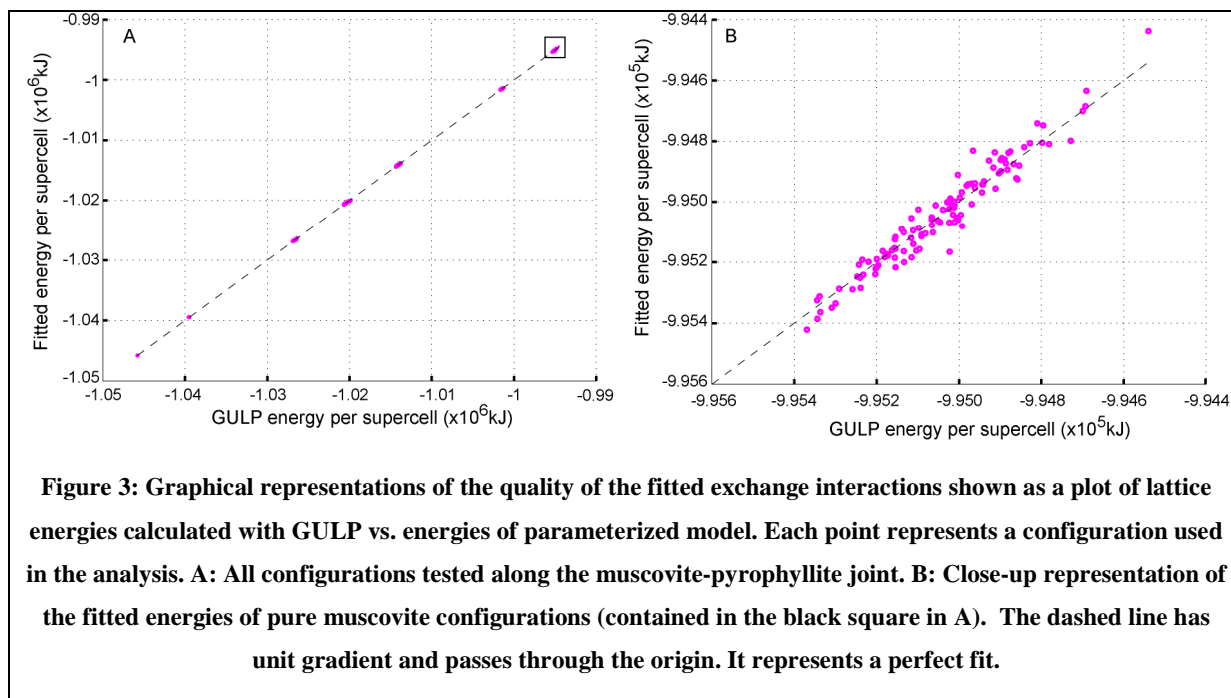
Exchange	Interaction	Distance (Å)	Fitted value (kJ)
Intra-tetrahedron sheet	$J_{AlAl1}$	2.99 - 3.10	102.8873
	$J_{AlAl2}$	5.20 - 5.26	27.9847
	$J_{AlAl3}$	5.95 - 6.15	12.1223
	$J_{AlAl4}$	7.90 - 8.09	10.5192
Inter-tetrahedron sheets	$J_{AlAl5}$	4.4760 - 4.4990	4.4980
	$J_{AlAl6}$	5.3680	-3.1387
	$J_{AlAl7}$	5.3980	-3.2223
	$J_{AlAl8}$	5.4720	3.8272
	$J_{AlAl9}$	5.5510 - 5.554	32.4923
	$J_{AlAl10}$	5.733	22.4936
	$J_{AlAl11}$	6.208	23.4987
	$J_{AlAl12}$	6.502 - 6.523	7.6909
	$J_{AlAl13}$	6.749 - 6.824	-6.7921
	$J_{AlAl14}$	6.860	2.8764
	$J_{AlAl15}$	6.883 - 6.899	15.0311
	$J_{AlAl16}$	6.889	-2.9734
Tetrahedron - Interlayer sheets	$J_{AlK1}$	3.702 - 3.854	-13.4618
Interlayer sheet	$J_{KK1}$	5.200 - 5.262	3.5226
	$J_{KK2}$	9.043 - 9.149	-3.5226
Constant values (kJ)	$Al = 681.7908$ $A2 = 547.5807$ $E1 = 50292.0789$		

**Table 5 : Assigned  $J$  parameters.** The parameters for which a range of distances are provided were deemed to be sufficiently similar to group them together, e.g. for  $J_{AlAl1}$ , the distance ranged from 2.99 to 3.10 Å, but the type of interaction (in this case, nearest neighbour) is the same. Constant energetic values are given by moles of supercell. They are divided by 16 to scale to the usual structural formula based on  $O_{10}(OH)_2$ .

The structure of muscovite has been investigated in order to identify the specific distances of neighbours. We used the structure of Catti et al. (1994) as a reference for muscovite. Following the procedure of Palin (2001), this structure was optimized with GULP by considering total disorder (i.e., by using the mean field approximation and providing partial occupancies in GULP). The optimized structure is presented in Table 4. Four bonding types have been considered. The first kind of interaction involved tetrahedrons within the same sheet. Four characteristic distances were conserved, ranging from about 3 to 8 Angstroms. The second kind of interaction involved

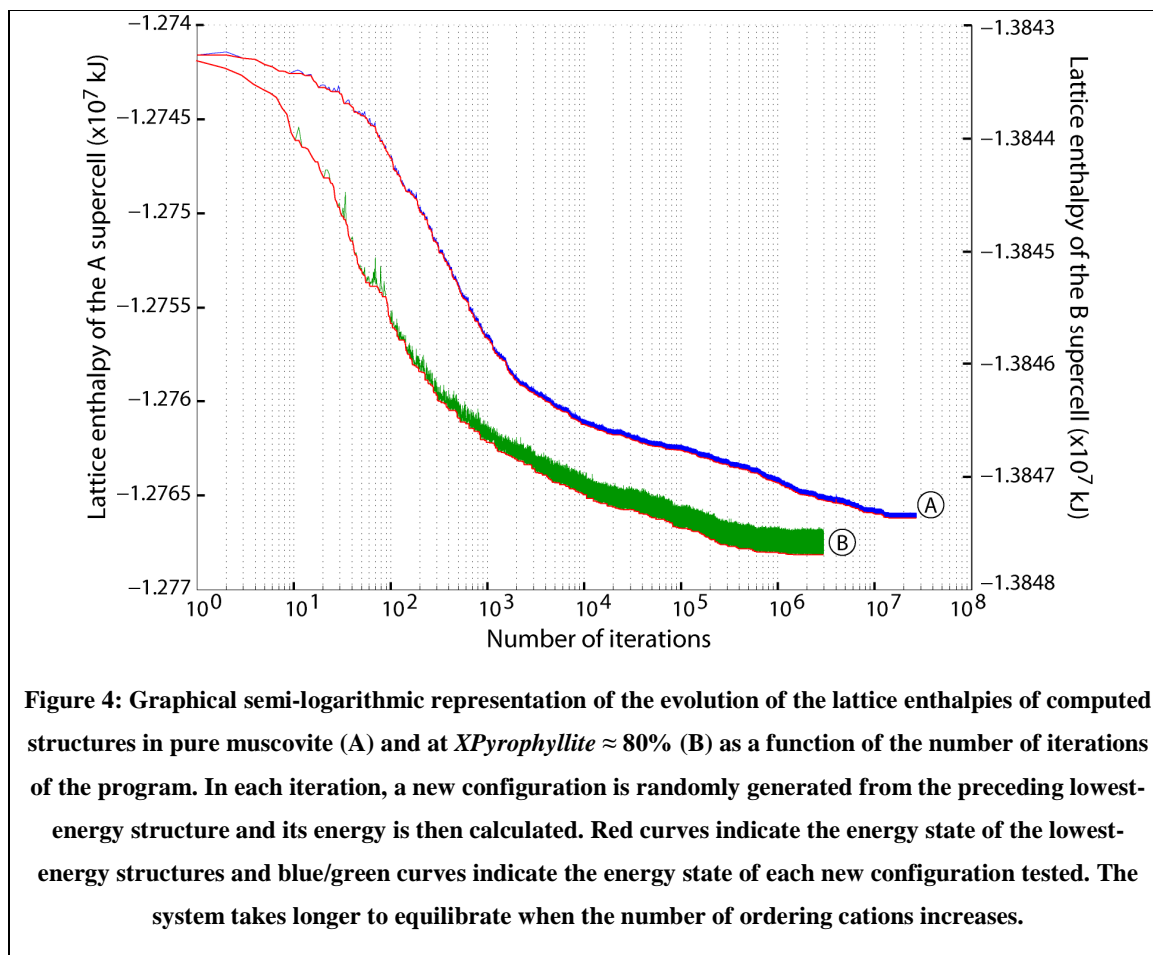
tetrahedrons in different sheets. Twelve characteristic distances were conserved, ranging from about 4.47 to 6.9 Angstroms. The third kind involved tetrahedron-interlayer interactions, where only one distance of about 3.8 Angstroms were conserved. Finally, the last type of interaction accounted for only interlayer cations, where two distances of about 5.2 and 9.1 Angstroms were conserved. For each configuration tested with GULP, the number of Al-Al, K-K and K-Al bonds at each specific distance was counted with the use of our own code. The  $M$  matrix containing the number of bonds in 402 rows (281 along the solid solution +120 for pure muscovite) and 19 columns has been used to calculate the  $J_s$  vector associated with  $Al$ ,  $A2$  and  $El$  values. The resulting values of  $J_s$ ,  $Al$ ,  $A2$  and  $El$  are listed in Table 5.

Figure 3 presents the quality of the fitted energies. Ideally, the agreement should be perfect and the points should be scattered along the dashed line. The presented fits are comparable to the ones presented by Palin et al. (2001) and can be considered to be convincing.



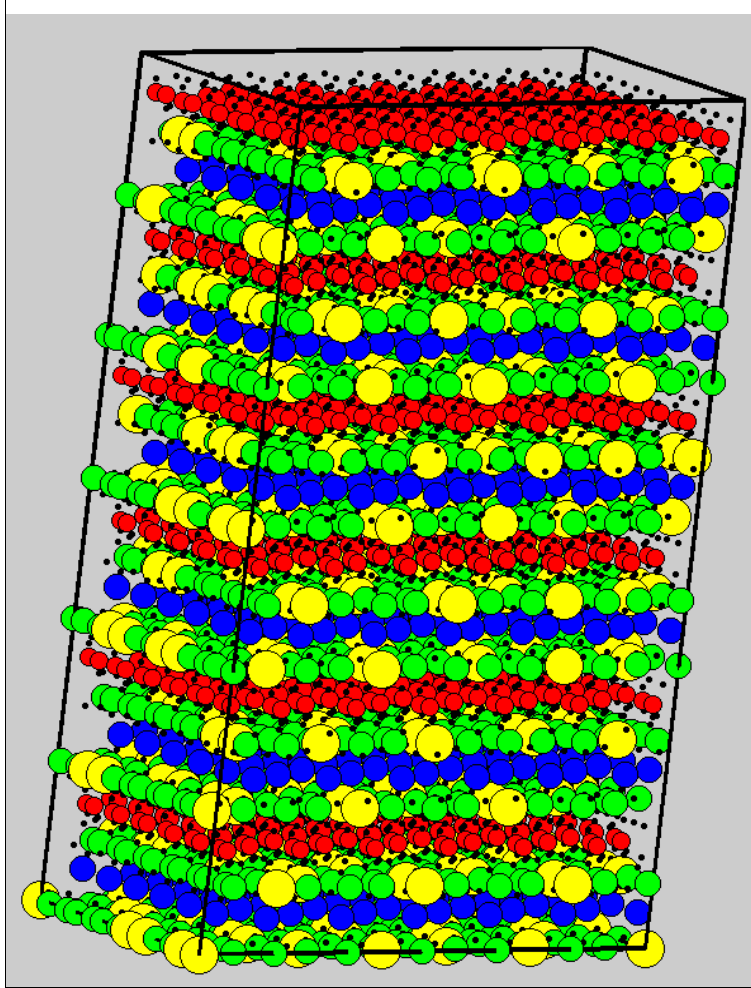
The Monte Carlo simulation has been performed with a  $6 \times 6 \times 3$  supercell multiple of the unit cell of muscovite. This supercell contains 432 interlayer positions and 1728 exchangeable tetrahedrons. All calculations have been carried out at 300K and 1 bar. The simulation has been carried out with our own code at six different compositions, from pyrophyllite-rich configurations (no Monte Carlo simulation was needed for pure pyrophyllite) towards pure muscovite. The initial structures were randomly created. A different number of substitutions were allowed for each composition because reaching minimal energy has been found to be composition dependent. After several tests, the value of 17 millions of substitutions was found to be large enough to achieve

convenient equilibrium for the supercell of pure muscovite, as illustrated in Figure 4. Towards pyrophyllite, this number is considerably reduced to 3 million in structures with less than 20% muscovite (Figure 4). Figure 4 indicates that structures are relaxed with respect to energy: no **significantly** lower energies could be found, so energies calculated can be considered to be representative of equilibrium.



Resulting structures of pure muscovite and of an intermediate mineral at  $X\text{Muscovite} \approx 20\%$  are presented in Figure 5, Figure 6 and Figure 7. It can be seen in Figure 5 and Figure 6 that ordering was not complete at the end of the simulation in pure muscovite, as defects remain. The Monte Carlo simulation does allow acceptance of some unfavourable structures with respect to energy, but most importantly defect create what Palin et al. (2001) called "domain walls", between which ordering is achieved. Figure 7 presents the structure of an intermediate mineral at  $X\text{Muscovite} \approx 20\%$ , which is a typical interlayer occupation in dehydrated smectites. In this structure, two major features are present: 1)  $\text{K}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions are clustered so that charge deficiency is minimized, 2) interlayer sheets and corresponding tetrahedral sheets have very different compositions in the supercell. The first feature gives credit to the calculated structures and was expected. In contrast;

the difference in interlayer composition was not to expected to be so large. It is interesting to note that this structure mimics interlayered illite/smectites.

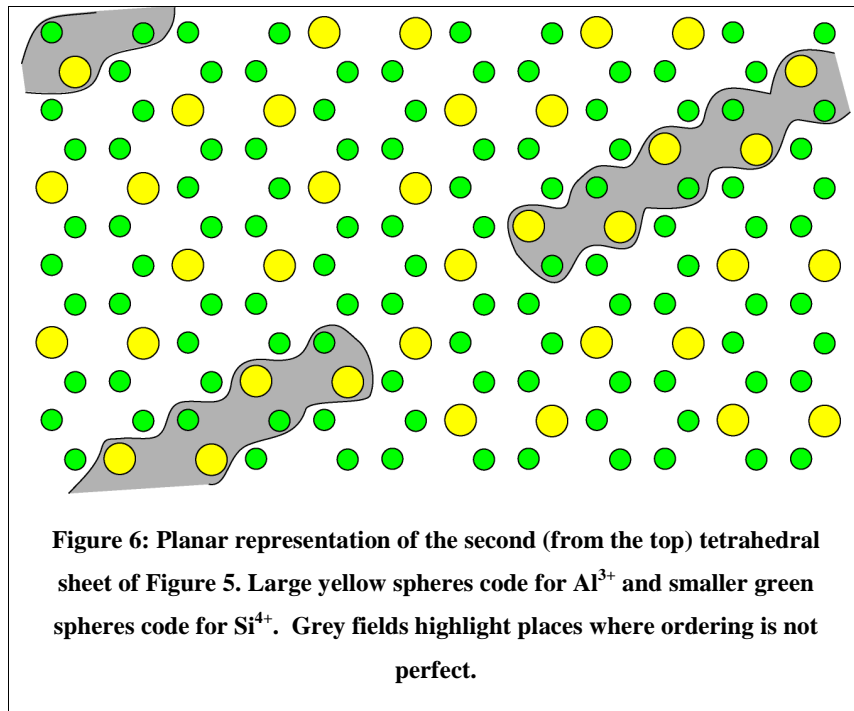


**Figure 5:** Structure of the supercell of muscovite at the end of the Monte Carlo simulation, where atoms are represented by spheres. Positions of the atoms are accurately represented but sizes of the ions are totally arbitrary scaled. Small black spheres code for oxygen atoms and hydroxyls groups, red spheres code for octahedral  $\text{Al}^{3+}$  forming octahedral sheet, blue spheres code for potassium in interlayer position. In tetrahedral sheets, large yellow spheres depict  $\text{Al}^{3+}$  ions and smaller green spheres code for  $\text{Si}^{4+}$ .

The resulting enthalpy of mixing along the muscovite-pyrophyllite solid solution joint is positive. Excess enthalpy (depicted in Figure 8) appears to be strongly asymmetric, the corresponding Margules parameters are:

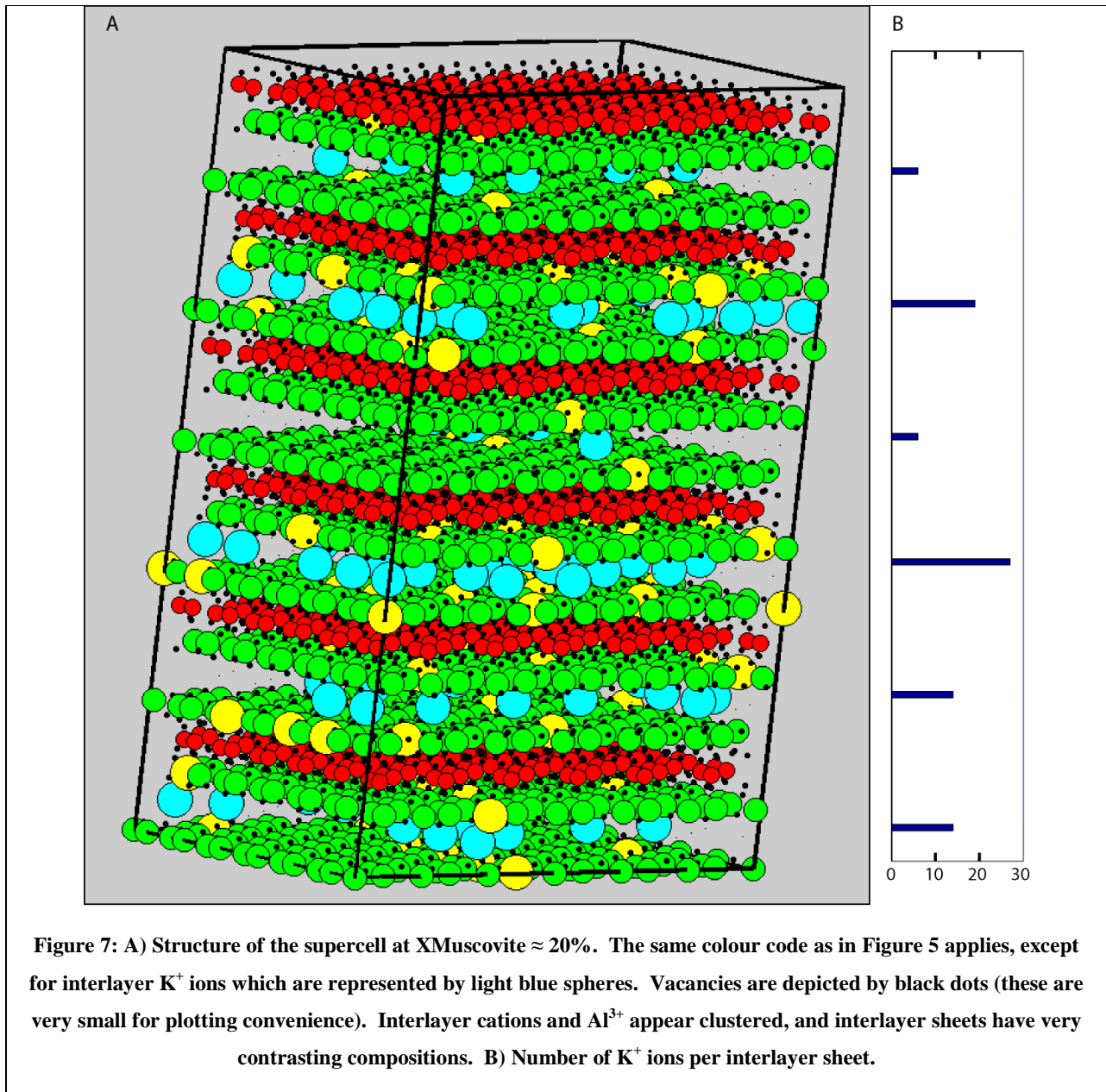
$$WH_{Ms-Prl} = 400 \text{ J/mol}$$

$$WH_{Prl-Ms} = 21500 \text{ J/mol}$$

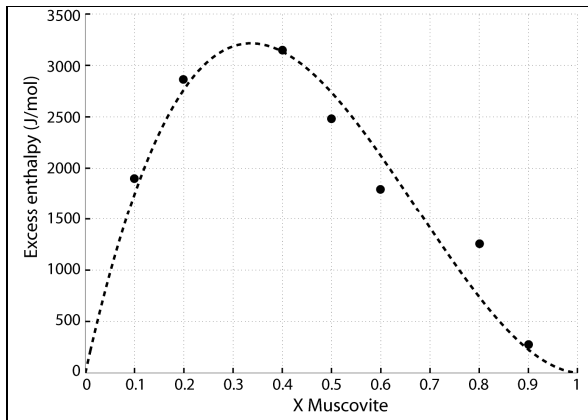


It must be kept in mind that with the  $J_s$  method, the excess enthalpy of mixing is certain to increase with increasing temperature. This result is partly compatible with the solid solution model of Parra et al. (2002a), who expected an asymmetric solvus in this solid solution from compilation of natural and experimental data. Figure 9 presents the Gibbs free energy of mixing along the muscovite-pyrophyllite joint calculated at 300K and 1 bar with the given Margules parameters, assuming  $WS = WV = 0$ . At 1 bar,  $WV$  has no effect (see 1-63). As has been noted previously, with the  $J_s$  method,  $WH$  is a function of  $T$  so, either the  $WS$  term is included in  $WH$  or a  $WCp$  term must be introduced in the calculation of  $WG$ . We preferred to make the first assumption, which might appear at first to be a violation of fundamental thermodynamics laws. It has been outlined earlier (in the first section) that  $WS$  is, above all, a temperature-dependant correction parameter and does not clearly indicate that at absolute temperature, the entropy of mixing would be non-ideal (e.g., Navrotsky 1994). As a result, the ensuing Gibbs free energy of mixing is much lower than that assumed by Parra et al. (2002a).

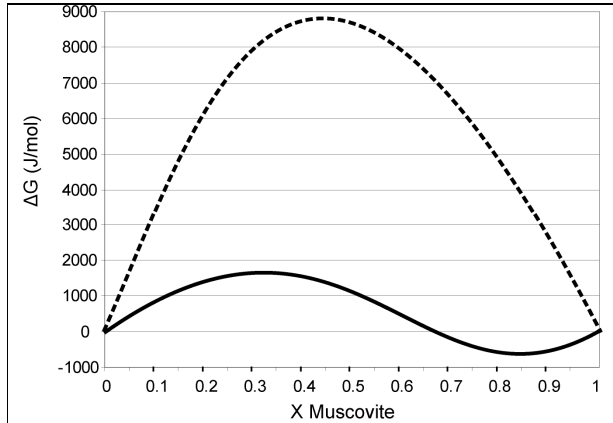




This asymmetric solvus means that it is energetically preferable to perform the pyrophyllitic substitution from the muscovite end-member with increasing T than from pyrophyllite towards muscovite. It must be emphasized that typical illites and smectites compositions plot respectively near  $XMuscovite = 80\%$  and  $XMuscovite = 20\%$ . The compositions of dehydrated smectites are then energetically unfavourable. This confirms that, either hydration, or another unexpected process, must take place to explain the stability of these clay minerals, as investigated earlier in this study.

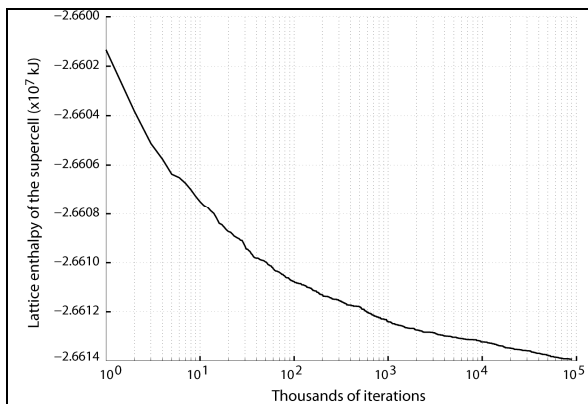


**Figure 8:** Calculated enthalpies of mixing along the muscovite-pyrophyllite joint after Monte-Carlo simulation (dots) and corresponding excess enthalpy approximated by Margules parameters given in the text (dashed line). At XMuscovite  $\approx$  80%, 8 million iterations were calculated but ordering may not have been reached, explaining the higher excess enthalpy. The energies are expressed for the standard structural formula  $[R]O_{10}(OH)_2$ .



**Figure 9:** Gibbs free energies of mixing along the muscovite-pyrophyllite joint calculated with the Js method (bold line) and with the solid solution model of Parra et al. 2002 (dashed line), at 300K and 1 bar.

In order to test the dependence of the interlayering of illites/smectites observed in Figure 7 at XMuscovite  $\approx$  20% on composition, we have performed a new Monte Carlo simulation at XMuscovite  $\approx$  60%. We have used a two times larger supercell (6 x 6 x 6 replications of the unit cell) to increase the number of interlayer sheets, with the intention of avoiding the constraint of uniformly distributed sheets in the cell. 90 million iterations have been performed to ensure that



**Figure 10 :** Graphical semi-logarithmic representation of the evolution of the lattice enthalpy of the 6 x 6 x 6 supercell computed at XMuscovite  $\approx$  60%.  $9.10^7$  iterations have been performed.

relaxation of the cell was exceeded, as presented in Figure 10. Figure 11 shows that the interlayer content was homogeneous between the different sheets at the end of the simulation. This is in contrast with what was found at low potassium content. It seems that at the bulk composition of XMuscovite  $\approx$  60%, the lowest energy structure no longer shows pseudo-interlayering (like in Figure 7). This means that mechanical mixing of pyrophyllite-rich and muscovite-rich layers is energetically less favourable than distributing alike sheets. Two interlayer sheets are presented

in Figure 12, which have been selected from the most different sheets. It appears that the sheets are occupied by  $K^+$  ions between 66% and 53%. SRO is partially respected, as can be seen in Figure 12. SRO of  $K^+$  ions is clearly the dominant feature, and is related to Al-avoidance in the surrounding tetrahedral sheets. The high number of  $K^+$  ions makes it impossible to totally respect SRO in the whole supercell. No LRO is observed. There is no clustering of  $K^+$  ions (or of vacancies).

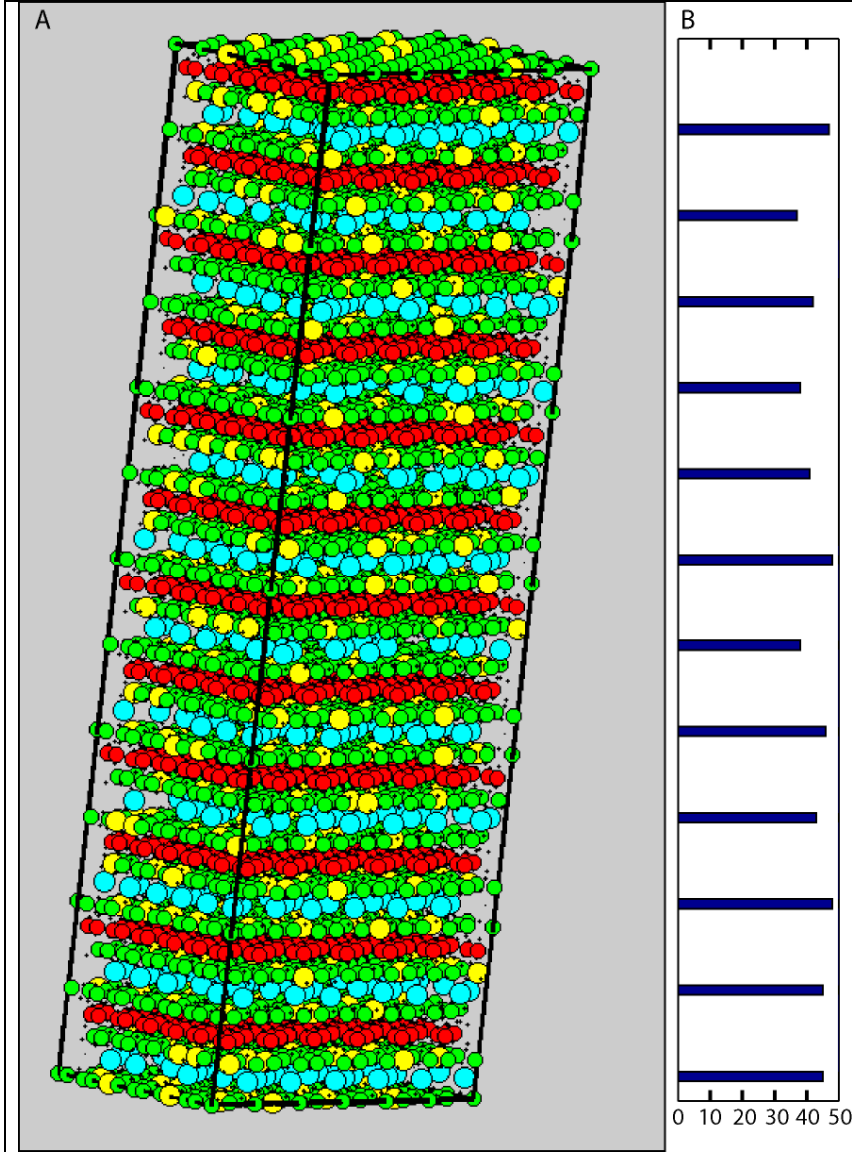


Figure 11 : A) Structure of the supercell at  $XMuscovite \approx 60\%$ . The colour code is the same as in Figure 7. B) Number of  $K^+$  ions per interlayer sheet. There are 72 positions in each interlayer sheet which can be occupied by  $K^+$ .

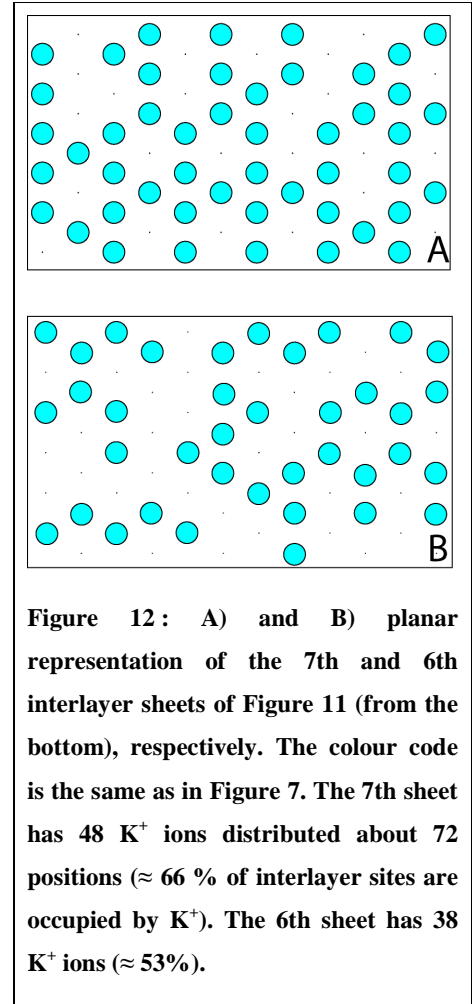


Figure 12 : A) and B) planar representation of the 7th and 6th interlayer sheets of Figure 11 (from the bottom), respectively. The colour code is the same as in Figure 7. The 7th sheet has 48  $K^+$  ions distributed about 72 positions ( $\approx 66\%$  of interlayer sites are occupied by  $K^+$ ). The 6th sheet has 38  $K^+$  ions ( $\approx 53\%$ ).

## 5. Conclusions on the atomistic modelling along solid solutions joints

We applied the *Js* method to two solid solutions of interest in low-temperature metamorphic petrology. In the first case, it has been shown that very low energetic variations are implied when Mg and Fe<sup>2+</sup> substitute in carpholites. Because of these low variations, energies calculated with our *Js* parameters poorly fitted the energies calculated with GULP. However, it is confirmed that the Mg-Fe<sup>2+</sup> substitution in carpholites can be considered like ideal, as previously assumed (Vidal et al., 1992).

We then calculated the enthalpy of mixing along the muscovite - pyrophyllite solid solution joint. This calculation required taking ordering of muscovite into account. Resulting computed structures are compatible with the previous work of Palin et al. (2001). The enthalpy of mixing assessed from the calculation is compatible with the observation of immiscibility between muscovite and pyrophyllite, but its magnitude is lower than expected from the work of Parra et al. (2002). This might be explained by a change in the structure (similar to a phase transition) along the joint, which we did not consider. Consequently, our results indicate a minimum energy of mixing.

This simulation has been performed without taking hydration of interlayer positions into account, because we worked on micas and not clays. Comparing Figure 7 and Figure 11, one can see that the distributions of interlayer charges are very different as a function of the bulk composition of the mineral. When there are very few K<sup>+</sup> ions in the interlayer sheet, the forces bonding the surrounding tetrahedral sheets are weaker. It can be then proposed that the very K-deficient sheets will be mechanically weaker than K-rich sheets, with the consequence that these K-deficient sheets are preferential sites for hydration. On the other hand, pure pyrophyllite does not incorporate water molecules in interlayer position, as well as smectites free of interlayer cations do not exist (Lanson B., pers. comm.). The main reason of this feature is that incorporating molecular water requires cations, in order to create hydrations spheres stabilizing water. There is then a competition effect between the difficulty of expanding K-rich sheets and the difficulty of hydrating K-free sheets. Further work is planned with the same approach so that enthalpy of mixing between hydrated and dehydrated pyrophyllite - like and mica-like end-members could be estimated. This requires taking molecular water into account.



*CONCLUSION*

*« [...] et il se dit tout à coup que tous les gens qu'il côtoyait dans cette ville n'étaient en réalité que des lignes absorbées dans une feuille de papier buvard, des êtres aux attitudes interchangeables, des créatures sans substance solide; mais ce qui était pire, ce qui était bien pire (se dit-il ensuite), c'est qu'il n'était lui-même que l'ombre de tous ces personnages-ombres, car il épuisait toutes les ressources de son intelligence dans le seul dessein de s'adapter à eux et de les imiter, et il avait beau les imiter avec un rire intérieur, sans les prendre au sérieux, il avait beau s'efforcer par là de les ridiculiser en secret (et de justifier ainsi son effort d'adaptation) cela ne changeait rien, car une imitation, même malveillante, est encore une imitation, même une ombre qui ricane est encore une ombre, une chose seconde, dérivée, misérable. »*

*Milan Kundera, "Edouard et Dieu".*

## **Synthèse et conclusion générale**

J'ai utilisé plusieurs approches au cours de ma thèse dans le but d'appliquer les méthodes du métamorphisme aux phyllosilicates de basse température.

Nous avons montré qu'il est possible de représenter la déshydratation et les changements de composition des argiles avec un formalisme thermodynamique simple, impliquant des pôles purs hydratés et leurs équivalents déshydratés, dans la continuité des travaux de Ransom et Helgeson (1993, 1994a, 1994b, 1995). Deux modèles thermodynamiques à vocations différentes ont été établis. Le premier met en avant l'importance thermodynamique de l'incorporation d'eau interfoliaire dans les argiles à basse température, qui fournit une explication à la stabilité de ces phases par rapport à leurs équivalents déshydratés. Ce modèle permet de recalculer des diagrammes de phases en prenant en compte la déshydratation des argiles. Le grand nombre de pôles purs nécessaire à son application dans le domaine naturel restreint toutefois son application aux systèmes chimiques simples. Le second modèle est axé sur les implications thermobarométriques de l'hydratation des phyllosilicates. Plus souple, il s'applique au système KNaCaFMASH et améliore significativement l'estimation des conditions pression - température de cristallisation des phyllosilicates dioctédriques alumineux (illites, smectites, interstratifiés illites / smectites et phengites).

La validité de ces modèles repose sur l'estimation des propriétés thermodynamiques des phases de basse température, pour lesquelles les résultats expérimentaux sont difficiles à obtenir. Classiquement, ces propriétés sont calculées par sommation des propriétés thermodynamiques des oxydes ou polyèdres constitutifs des minéraux (par exemple Chermak et Rimstidt, 1989, 1990 ; Van Hinsberg et al., 2005a, 2005b). Or, ces méthodes ne fournissent pas une approximation suffisamment précise pour les appliquer directement à la thermobarométrie, et notamment sur le calcul de l'enthalpie de formation des minéraux présentant des solutions solides. Nous avons cherché à appliquer la méthode dite « du  $\delta HO^{2-} M^{z+}$  » (Vieillard, 1994a), plus prometteuse mais qui ne nous a pas permis d'obtenir des estimations plus précises. Il faut souligner que si cette méthode reste à améliorer, elle fournit le formalisme nécessaire à l'estimation de l'enthalpie de formation de n'importe quel composé.

La modélisation à l'échelle de l'atome apporte des contraintes majeures à l'évaluation des paramètres d'excès le long des solutions solides. Elle constitue une avancée directe à la thermodynamique des solutions solides, du point de vue de ses applications comme de la



compréhension des phénomènes qui contrôlent le comportement des phases minérales. Les résultats que nous avons obtenus sont compatibles avec les observations du domaine naturel. Ils confirment notamment que les argiles soient stables à la faveur d'un processus externe aux micas. A la lumière des diagrammes de phase obtenus précédemment, nous proposons que l'hydratation des argiles contribue à leur stabilité.

Le lien entre les propriétés des minéraux aux différentes échelles (affleurement, échantillon, échelle moléculaire de la thermodynamique à l'équilibre, échelle atomique voire sub-atomique) reste à consolider. Cela constitue de nombreuses perspectives de travail car beaucoup de questions demeurent en suspens, et particulièrement dans les phyllosilicates. Ces questions vont au-delà de l'estimation des variations énergétiques entre pôles hydratés et déshydratés, d'importants travaux sont à entreprendre quant à l'amplitude énergétique et à la modalité des substitutions cationiques dans les chlorites, les serpentines, le talc, etc.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

« *Why ruin a good story with the truth?* »

*Woody Allen*

Aagaard, P., Helgeson, H. C. (1983). Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms among energetically equivalent sites in montmorillonites, illites, and mixed layer clays. *Clays and Clay Minerals*, 31, 207-217.

Abad, I., Nieto, F., Gutierrez-Alonso, G., Do Campo, M., Lopez-Munguira, A., Velilla, N. (2006). Illitic substitution in micas of very low-grade metamorphic clastic rocks. *European Journal of Mineralogy*, 18, 1, 59-69

Agard, P., Jolivet, L., Goffé, B. (2001a) Tectonometamorphic evolution of the Schistes lustrés complex: implications for the exhumation of HP and UHP rocks in the western Alps. *Bull Soc Geol Fr* 172(5):617-636

Agard, P., Vidal, O., Goffé, B. (2001b). Interlayer and Si content of phengite in HP-LT carpholite-bearing metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 19, 5, 479-496

Agard, P. (1999). Evolution métamorphique et structurale des métapélites océaniques dans l'orogénèse Alpin: l'exemple des Schistes Lustrés des Alpes occidentales (Alpes Cottiniennes). PhD Thesis, Université Paris VI

Agard, P., Goffé, B., Touret, J.L.R., Vidal, O. (2000). Retrograde mineral and fluid evolution in high-pressure metapelites (Schistes lustrés unit, Western Alps), *Contributions To Mineralogy and Petrology*, 140, 3, 296-315

Aja, S. (1995). Thermodynamic properties of some 2/1 layer clay-minerals from solution-equilibration data. *European Journal of Mineralogy*, 7, 2, 325-333

Aja, S.U., Rosenberg, P.E. (1992). The thermodynamic status of compositionally-variable clay-minerals - A discussion. *Clays and Clay Minerals*, 40, 3, 292-299

Aja, S.U., Rosenberg, P.E., Kittrick, J.A. (1991b). Illite equilibria in solutions: I Phase relationships in the system K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O between 25 and 250° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1353-1364.

Allan, N.L., Barrera, G.D., Lavrentiev, M.Y., Todorov, I.T., Purton, J.A. (2001). Ab initio calculation of phase diagrams of ceramics and minerals. *Journal Of Materials Chemistry*, 11, 1, 63-68

Arancibia, G., Morata, D. (2005). Compositional variations of syntectonic white-mica in low-grade ignimbritic mylonite. *Journal of Structural Geology*, 27, 745-767

Arenas, R., Rubio Pascual, F. J., Diaz Garcia, F., Martinez Catalan, J. R. (1995). High-pressure micro-inclusions and development of an inverted metamorphic gradient in the Santiago Schists (Ordenes Complex, NW Iberian Massif, Spain): evidence of subduction and syncollisional decompression. *Journal of Metamorphic Geology*, 13, 141-164

Arkai, P., Livi, K. J. T., Frey, M., Brukner-Wein, A., Sajgo, C. (2004). White micas with mixed interlayer occupancy: a possible cause of pitfalls in applying illite Kubler index ("crystallinity") for the determination of metamorphic grade. *European Journal of Mineralogy*, 16, 3, 469-482

Armbruster, T., Geiger, C.A. (1993) Andradite crystal chemistry, dynamic X-site disorder and structural strain in silicate garnets. *European Journal of Mineralogy*, 5, 59-71

Audet, D.M. (1995). Mathematical-modeling of gravitational compaction and clay dehydration in thick sediment layers. *Geophysical Journal International*, 122, 1, 283-298

Auzende, A.L., Pellenq, R.J.M., Devouard, B., Baronnet, A., Grauby, O. (2006) Atomistic calculations of structural and elastic properties of serpentine minerals: the case of lizardite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33, 4, 266-275

Azanon, J.M., Garcia-Duenas, V., Goffe B. (1998). Exhumation of high-pressure metapelites and coeval crustal extension in the Alpujarride complex (Betic Cordillera), *Tectonophysics*, 285, 3-4, 231-252

Azanon, J.M., Goffe, B. (1997). Ferro- and magnesiocarpholite assemblages as record of high-P, low-T metamorphism in the Central Alpujarrides, Betic Cardillera (SE Spain), *European Journal of Mineralogy*, 9, 5, 1035-1051

Bala, P., Samantaray, B.K., Srivastava, S.K., (2000). Dehydration transformation in Ca-montmorillonite. *Bulletin of Materials Science*, 23, 1, 61-67

Battaglia, S. (2004). Variations in the chemical composition of illite from five geothermal fields: a possible geothermometer. *Clay Minerals*, 39, 501-510

Battaglia, S., Leoni, L., Sartori, F. (2004). The Kubler index in late diagenetic to low-grade metamorphic pelites: A critical comparison of data from 10 Å and 5 Å peaks. *Clays and Clay Minerals*, 52, 1, 85-105

Baur, W.H., (1972). Computer-simulated crystal structures of observed and hypothetical  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  polymorphs of low and high density, *American Mineralogist*, 57, 709-731

Beaufort, D., Papapanagiotou, P., Patrier, P., Traineau, H (1995). The i-s and c-s mixed layers in active geothermic fields - can they be compared to those in the diagenetic series. *Bulletin Des Centres De Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine*, 19, 1, 267-291

Berman, R. G. (1988). Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . *Journal of Petrology*, 29, 445-522

Besson, G., Decarreau, A., Manceau, A., Sanz, J., Suquet, H. (1990). Organisation interne du feuillet, I : Connaissance du feuillet. In : *Matériaux argileux : structure, propriétés et application*, Ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, 5 – 25

Besson, G., Drits, V. A. (1997a). Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region .1. Identification of the OH stretching bands. *Clays and Clay Minerals*, 45, 2, 158-169

Besson, G., Drits, V. A. (1997b). Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH

stretching region .2. The main factors affecting OH vibrations and quantitative analysis. *Clays and clay minerals*, 45, 2, 170-183

Bethke, C.M., Vergo, N., Altaner, S.P. (1986). Pathways of smectite illitization, *Clays And Clay Minerals*, 34, 2, 125-135

Bish, D.L., Carey, J.W., Vaniman, D.T., Chipera, S.J. (2003). Stability of hydrous minerals on the martian surface, *ICARUS*, 164, 1, 96-103

Blake, R. L., Hessevick, R. E., Zoltai, T., Finger, L. W. (1966). Refinement of the hematite structure, *American Mineralogist*, 51, 123-129

Blencoe, J. G., Guidotti, C. V., Sassi, F. P. (1994). The paragonite-muscovite solvus. II. Numerical geothermometers for natural, quasibinary paragonite-muscovite pairs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 10, 2277–2288

Bloss, F.D. (1985). Labelling refractive index curves for mineral series. *American Mineralogist*, 70, 428-432.

Bosenick, A., Dove, M.T., Myers, E.R., Palin, E.J., Sainz-Diaz, C.I., Guiton, B.S., Warren, M.C., Craig, M.S., Redfern, S.A.T. (2001). Computational methods for the study of energies of cation distributions: applications to cation-ordering phase transitions and solid solutions, *Mineralogical Magazine*, 65, 2, 193-219

Bousquet, R (1998). L'exhumation des roches métamorphiques de haute pression-basse température: de l'étude de terrain à la modélisation numérique. Exemple de la fenêtre de l'Engadine et du domaine Valaisan dans les Alpes Centrales. PhD Thesis, Université Paris XI.

Bousquet R., Oberhänsli R., Goffé B., Wiederkehr M., Koller F., Schmid S. M., Schuster R., Engi M., Berger A. & Martinotti G. (2008). Metamorphism of metasediments in the scale of an orogen: A key to the Tertiary geodynamic evolution of the Alps. in *Tectonic Aspects of the Alpine-Dinaride-Carpathian System*. Edited by Siegesmund, S., Fügenschuh, B. & Froitzheim, N. Geological Society, London, Special Publications, 298, 393-412

Bril, H., Papapanagiotou, P., Patrier, P., Lenain, J.F., Beaufort, D. 1996. Fluid-rock interaction in the geothermal field of Chipilapa (El Salvador): Contribution of fluid-inclusion data. *European Journal Of Mineralogy*, 8, 3, 515-531

Burnham, C.W., Buerger, M.J. (1961). Refinement of the crystal structure of andalusite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 115, 269-290.

Burst, J.F. Jr., (1959). Postdiagenetic clay mineral environmental relationships in the Gulf Coast Eocene: *International Series of Monographs on Earth Sciences*, v. 2, Pergamon Press, Oxford, 327-341.

Carey, J.W., Navrotsky, A. (1992). The molar enthalpy of dehydration of cordierite. *American Mineralogist*, 77, 9-10, 930-936

Castaing, R. (1951). Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Ph.D thesis, Université de Paris, publication ONERA, 55 p.

Cathelineau, M. (1988a). The chlorite and illite geothermometers. *Chemical Geology*, 70, 1-2, 182-182

Cathelineau, M. (1988b). Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23, 471-485

Cathelineau, M., Izquierdo, G. (1988). Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 100, 418-428

Cathelineau, M., Nieva, D. (1985). A chlorite solid-solution geothermometer - the Los-Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 3, 235-244



Catti, M., Ferraris, G., Hull, S., Pavese, A. (1994). Powder neutron-diffraction study of 2M1 muscovite at room pressure and at 2 Gpa, *European Journal of Mineralogy*, 6, 2, 171-178

Chatterjee, N. D., Froese, E. (1975). A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *American Mineralogist*, 60, 985–993

Chermak, J.A., Rimstidt, J.D. (1989). Estimating the thermodynamic properties ( $\Delta G^\circ_f$  and  $\Delta H^\circ_f$ ) of silicate minerals at 298-K from the sum of polyhedral contributions, *American Mineralogist*, 74, 9-10, 1023-1031

Chermak, J.A., Rimstidt, J.D. (1990). Estimating the free-energy of formation of silicate minerals at high-temperatures from the sum of polyhedral contributions, *American Mineralogist*, 75, 11-12, 1376-1380

Daczko, N. R., Clarke, G. L., Klepeis, K. A. (2002). Kyanite-paragonite-bearing assemblages, northern Fiordland, New Zealand: rapid cooling of the lower crustal root to a Cretaceous magmatic arc. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 887-902.

De Andrade, V. (2006). De l'imagerie chimique à la micro-cartographie Pression-Température-Déformation : évolution minéralogique et transport de matière dans des systèmes en déséquilibre thermomécanique. Applications aux métapelites et aux matériaux de stockage de déchets radioactifs, thèse de l'Université Joseph Fourier, 208 p.

De Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., O'Brien, P., Agard, P. (2006). Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples. *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 655-668

De Capitani, C., Brown, T.H. (1987). The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51:2639-2652.

De Caritat, P; Hutcheon, I; Walshe, J. (1993). Chlorite geothermometry - A Review. *Clays and Clay Minerals*, 41, 2, 219-239

Del Villar, L. P., Reyes, E., Delgado, A., Nunez, R., Pelayo, M., Cozar, J. S. (2003). Argillization processes at the El Berrocal analogue granitic system (Spain): mineralogy, isotopic study and implications for the performance assessment of radwaste geological disposal. *Chemical Geology*, 193, 273–293

Di Vincenzo, G., Ghiribelli, B., Giorgetti, G., Palmeri, R. (2001). Evidence of a close link between petrology and isotope records: constraints from SEM, EMP, TEM and in situ  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser analyses on multiple generations of white micas (Lantermann Range, Antarctica). *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 3, 389-405

Dios Cancela, G. (1997). Adsorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites. Heats of Adsorption and Desorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 15, 185, 343-354

Dove, M.T., (2001). Computer simulations of solid solutions, In *Solid Solutions in Silicate and Oxide Systems (EMU Notes in Mineralogy, volume 3)*, ed. CA Geiger, (Eötvös University Press, Budapest), 225-250

Dove, M.T., Bosenick, A., Myers, E., Warren, M.C., Redfern, S.A.T. (2000). Modelling in relation to cation ordering, *Phase Transitions*, 71, 3, 205 - 226

Dove, M.T., Cool, T., Palmer, D.C., Putnis, A., Salje, E.K.H. Winkler, B. (1993). On the role of Al/Si ordering in the cubic–tetragonal phase transition in leucite, *American Mineralogist* 78, 486–492

Downs, R. T., Gibbs, G. V., Boisen, M. B., Rosso, K. M. (2002). A comparison of procrystal and ab initio model representations of the electron-density distributions of minerals. *Physics and chemistry of minerals*, 29, 5, 369-385

Drief, A., Schiffman, P. (2004). Very low-temperature alteration of sideromelane in hyaloclastites and hyalotuffs from Kilauea and Mauna Kea volcanoes: implications for the mechanism of palagonite formation. *Clays and Clay Minerals*, 52, 5, 622–634

Drits, V.A., McCarty, D.K. (2007). The nature of structure-bonded H<sub>2</sub>O in illite and leucophyllite from dehydration and dehydroxylation experiments. *Clays and Clay Minerals*, 55, 1, 45-58

Dunoyer de Ségonzac, G. (1969). Les minéraux argileux dans la diagenèse; Passage au métamorphisme. *Mémoire du Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine*, 29, 320 p.

Eberl, D. D., Nuesch, R., Sucha, V., Tsipursky S. (1998). Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation. *Clays and Clay Minerals*, 46, 1, 89-97

Eberl, D., Hower, J. (1977). Hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays And Clay Minerals*, 25, 3, 215-227

El Shazly, A.E.K. (1995). Petrology of Fe-Mg-carpholite-bearing metasediments from NE oman, *Journal of Metamorphic Geology*, 13, 3, 379-396

Enami, M. (1983). Petrology of pelitic schists in the oligoclase– biotite zone of the Sambagawa metamorphic terrain, Japan: phase equilibria in the highest grade zone of the high pressure intermediate type of metamorphic belt. *Journal of Metamorphic Geology*, 1, 141–161.

Enami, M., Wallis, S. R., Banno, S. (1994). Paragenesis of sodic pyroxene-bearing quartz schists: implications for the P–T history of the Sambagawa belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116, 182–198.

Escuder-Viruete, J., Pérez-Estaun, A. (2006). Subduction-related P–T path for eclogites and garnet glaucophanites from the Samana Peninsula basement complex, northern Hispaniola. *International Journal of Earth Sciences (Geol. Rundsch.)*, 95, 995-1017

Essene, E. J., Peacor, D. R. (1995). Clay mineral thermometry - a critical perspective. *Clays and Clay Minerals*, 43, 5, 540-553.

Eugster, H.P., Albee, A.L., Bence, A.E., Thompson, J.B., Waldbaum, D.R. (1972). The two-phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. *Journal of Petrology*, 13, 147-179.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., Geoffroy, N., Jacquot E., Drits V. A. (2007). Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, 92, 10, 1731-1743

Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., Charlet, L., Lanson, B. (2005). Experimental evidence for Ca-chloride ion pairs in the interlayer of montmorillonite. An XRD profile modeling approach. *Clays and Clay Minerals*, 53, 4, 348-360

Feth, S., Gibbs, G. V., Boisen, M. B., Myers, R. H. (1993). Promolecule radii for nitrides, oxides, and sulfides. A comparison with effective ionic and crystal radii. *Journal of physical chemistry*, 97, 44, 11445-11450

Fletcher, C. J. N., Greenwood, H. J. (1978). Metamorphism and structure of Penfold Creek Area, near Quesnel Lake, British Columbia. *Journal of Petrology*, 20, 743-794

Frank, M. R., Candela, P. A., Piccoli, P. M. (1998). K-feldspar-muscovite-andalusite-quartz-brine phase equilibria: An experimental study at 25 to 60 MPa and 400 to 500 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3717-3727.

Fyfe, W. S., Turner, F. J., Verhoogen, J. (1958). Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geological society of America Memoir*, 73, 259.

Gailhanou, H. (2005). Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux. Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille, 280 p.

Gailhanou, H., Van Miltenburg, J. C., Rogez, J., Olives, J., Amouric, M., Gaucher, E.C., Blanc, P. (2007). Thermodynamic properties of anhydrous smectite MX-80, illite IMt-2 and mixed-layer illite–smectite ISCz-1 as determined by calorimetric methods. Part I: Heat capacities, heat contents and entropies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 5463-5473.

Gale, J.D. (1997). GULP - a computer program for the symmetry adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 629-639.

Gale, J.D., Rohl, A.L. (2003). The General Utility Lattice Program. *Molecular Simulation*, 29, 5, 291-341.

García-Romero, E., Vegas, J., Baldonado, J. L., Marfil R. (2005). Clay minerals as alteration products in basaltic volcanoclastic deposits of La Palma (Canary Island, Spain). *Sedimentary Geology*, 174, 237-253

Geiger, C.A., Armbruster, T., Lager, G.A., Jiang, K., Lottermoser, W., Amthauer, G. (1992) A combined temperature dependent  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer and single crystal X-ray diffraction study of synthetic almandine: evidence for the Gol'danskii-Karyagin Effect. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19, 121-126

Gibbs, G. V., Tamada, O., Boisen, M. B. (1997). Atomic and ionic radii : a comparison with radii derived from electron density distributions. *Physics and chemistry of minerals*, 24, 6, 432-439

Giggenbach, W.F. (1984). Mass-transfer in hydrothermal alteration systems - a conceptual-approach, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 12, 2693-2711

Gladstone, J.H., Dale, T.P. (1864). Researches on the refraction, dispersion and sensitiveness of liquids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 153, 317-343.

Glasser, L., Jenkins, H.D.B. (2000). Lattice Energies and Unit Cell Volumes of Complex Ionic Solids, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 632-638.

Glasser, L., Jenkins, H.D.B. (2005). Predictive thermodynamics for condensed phases, Chemicals Society Reviews, 34, 866-874.

Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Fiori C., Lifshin E. (1992). Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2nd Ed., Plenum, New York

Gordillo, M. C., Marti, J. (2002). Molecular dynamics description of a layer of water molecules on a hydrophobic surface. Journal of Chemical Physics, 117, 7, 3425-3430

Gordon, T. M., Ghent, E. D., Stout, M. Z. (1991). Algebraic analysis of the biotite-sillimanite isograd in the File Lake area, Manitoba. Canadian Mineralogist, 29, 673-686

Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., Baronnet, A. (1993). The beidellite-saponite series - an experimental approach. European Journal Of Mineralogy, 5, 4, 623-635

Green, T. H., Hellman, P. L. (1982). Fe-Mg partitioning between coexisting garnet and phengite at high pressure, and comments on a garnet-phengite geothermometer. Lithos, 15, 253-266

Green, T.H. (1981) : Synthetic high-pressure micas compositionally intermediate between dioctahedral and trioctahedral mica series. Contribution to Mineralogy and Petrology, 78, 452-458

Guggenheim, S., Zhan, W. (1998). Effect of temperature on the structures of lizardite-1T and lizardite-2H1, The Canadian Mineralogist, 36, 1587-1594

Guidotti, C. V., Sassi, F. P. (1998). Petrogenetic significance of Na-K white mica mineralogy. Recent advances for metamorphic rocks. European Journal of Mineralogy, 10, 815-854

Guidotti, C. V., Sassi, F. P., Blencoe, J. G., Selverstone, J. (1994a). The paragonite-muscovite solvus. I. P-T-X limits derived from the Na-K compositions of natural, quasibinary paragonite-muscovite pairs. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 10, 2269-2275

Guidotti, C. V., Sassi, F. P., Sassi R., Blencoe, J. G. (1994b). The effects of ferromagnesian components on the paragonite-muscovite solvus: a semi quantitative analysis based on chemical data for natural paragonite-muscovite pairs. *Journal of Metamorphic Geology*, 12, 779–788.

Haavik, C., Stolen, S., Fjellvag, H., Hanfland, M., Hausermann, D. (2000) Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O system at high pressure. *American Mineralogist*, 85, 514-523

Harrison, W.A. (2006). Simple calculation of Madelung constants, *Physical Review B*, 73, 212103.

Heinrich K. F. J., & Newbury, D. E. (1991). *Electron probe quantitation*. New York: Plenum

Henley, K.J. (1970). Application of the muscovite-paragonite geothermometer to a staurolite-grade schist from Sulitjelma, north Norway. *Mineralogical Magazine*, 37, 692-702.

Higashino, T., (1975). Biotite zone of the Sambagawa metamorphic terrain on the Shiragayama area, central Shikoku, Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, 81, 653– 670.

Higashino, T., (1990a). The higher grade metamorphic zonation of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku. Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, 8, 413–423.

Higashino, T., (1990b). Metamorphic zones of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku. Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, 9, 703–708.

Hill, R.J. (1984). X-ray powder diffraction profile refinement of synthetic hercynite, *American Mineralogist*, 69, 937-942

Hodges, K. V., Spear, F. S. (1982). Geothermometry, geobarometry and the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  triple point at Mt Moosilauke, New-Hampshire. *American Mineralogist*, 67, 11-1, 1118-1134

Hoisch, T. D. (1990). Empirical calibration of 6 geobarometers for the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + plagioclase + garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104, 2, 225-234

Holland, T.J.B., Powell, R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16: 309-343.

Hower, J., Mowatt, T.C., (1966). The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist*, 51, 825-854.

Huang, W.L., Bassett, W.A., Wu, T.C. (1994). Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated-temperatures and pressures monitored using synchrotron-radiation. *American Mineralogist*, 79, 7-8, 683-691

Hybler, J. (2006). Parallel intergrowths in cronstedtite-1T: determination of the degree of disorder. *European Journal of Mineralogy*, 18, 197-205

Hynes, A., Forest, R. C. (1988). Empirical garnet-muscovite geothermometry in low-grade metapelites, Selwyn Range (Canadian Rockies). *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 297–309

Inui, M., Toriumi, M. (2002). Prograde pressure–temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 563–580.

Jenkins, H.D.B., Glasser, L., Klapötke, T.M., Crawford, M-J., Bhasin, K.K., Lee, J., Schrobilgen, G.J., Sunderlin, L.S., Liebman J.F. (2004). The Ionic Isomegetic Rule and Additivity Relationships: Estimation of Ion Volumes. A Route to the Energetics and Entropies of New, Traditional, Hypothetical, and Counterintuitive Ionic Materials. *Inorganic Chemistry*, 43, 20, 6238-6248.

Jiang, W. T., Essene, E. J., Peacor, D. R. (1990). Transmission electron-microscopic study of coexisting pyrophyllite and muscovite - direct evidence for the metastability of illite. *Clays and Clay Minerals*, 38, 3, 225-240



Johnson, Q. C., Templeton, D. H. (1961). Madelung constant for several structures. The Journal of chemical Physics, 34, 6, 2004-2007.

Junfeng, J., Browne, P. R. L. (2000). Relationship between illite crystallinity and temperature in active geothermal systems of new zealand. Clays and Clay Minerals, 48, 1, 139-144

Kapustinskii, A.F. (1956). Lattice energy of ionic crystals. Quarterly Review of Chemical Society, 10, 283.

Karapet'yants, M. Kh. (1965). Methods of comparative calculation of physico-chemical properties, Moscow, Izd Nauka, 254 p.

Keller; L. M., De Capitani, C., Abart, R. (2005). A quaternary solution model for white micas based on natural coexisting phengite-paragonite pairs. Journal of Petrology, 46, 2129-2144.

Keren, R., Shainberg, I. (1975). Water-vapor isotherms and heat of immersion of Na-Ca-montmorillonite systems .1. Homoionic clay. Clays And Clay Minerals, 23, 3, 193-200

Kidder, S., Ducea, M. N. (2006). High temperatures and inverted metamorphism in the schist of Sierra de Salinas, California. Earth and Planetary Science Letters, 241, 422-437

Kimura, H., Miyazaki, A. (2002). Lattice Parameter Dependence of Refractive Index and Dielectric Constant of Czochralski Grown Rare-Earth Garnet Single Crystals in Solid Solution. Japanese Journal of Applied Physics, 41, 1, 8, 5334 – 5335

Kirfel, A., Gibbs, G.V. (2000). Experimental electron density distributions and bonded interactions for fibrous zeolites natrolite, mesolite and scolecite and related materials. Physics and Chemistry of Minerals, 27, 270-284

Kirfel, A., Lippmann, T., Blaha, P., Schwarz, K., Cox, D.F., Rosso, K.M., Gibbs, G.V. (2005). Electron density distribution and bond critical point properties for forsterite, Mg<sub>2</sub>

SiO<sub>4</sub>, determined with synchrotron single crystal X-ray diffraction data. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, 4, 301-313

Knittle, a handbook of physical constants...

Knurr, R.A., Bailey, S. W. (1986). Refinement of Mn-substituted muscovite and phlogopite. *Clays and Clay Minerals*, 34, 1, 7-16

Kossovsckaya, A. G., Drits, V. A. (1970). The variability of micaceous minerals in sedimentary rocks. *Sedimentology*, 15, 1-2, 83-101

Koster van Groos, A. F., Guggenheim S. (1986). Dehydration of K-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures. *Clays and Clay Minerals*; 34, 3, 281-286

Krogh, E. J., Raheim, A. (1978). Temperature and pressure dependence of Fe-Mg partitioning between garnet and phengite, with particular reference to eclogites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66, 75-80

Kübler, B. (1964). Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 19, 1093-1112.

Kübler, B., Jaboyedoff, M. (2000). Illite crystallinity. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série II Fascicule A-Sciences de la Terre et des Planètes*, 331, 2, 75-89

Kudoh, Y., Takeda, H. (1986) Single crystal X-ray diffraction study on the bond compressibility of fayalite, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and rutile, TiO<sub>2</sub> under high pressure. *Physica B*, 140, 333-336

Lackschewitz, K. S., Botz, R., Garbe-Schonberg, D., Scholten, J., Stoffers, P. (2006) Mineralogy and geochemistry of clay samples from active hydrothermal vents off the north coast of Iceland, *Marine Geology*, 225, 177-190

- Lagarias, J. C., Reeds, J. A., Wright, M. H., Wright, P. E. (1998). Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM Journal of Optimization*, 9, 1, 112–147
- Laird, D.A. (1999). Layer charge influences on the hydration of expandable 2 : 1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 47, 5, 630-636
- Lang, H. M., Gilotti, J. A. (2007). Partial melting of metapelites at ultrahigh-pressure conditions, Greenland Caledonides, *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 129-147
- Latimer, W. G. (1951). Method of estimating the entropy of solid compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 73, 1480-1482.
- Lee, J. (1995). Rapid uplift and rotation of mylonitic rocks from beneath a detachment fault - insights from potassium-feldspar  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  thermochronology, Northern Snake Range, Nevada. *Tectonics*, 14, 1, 54-77.
- Lee, J.H., Guggenheim, S. (1981) Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc, *American Mineralogist*, 66, 350-357
- Leoni, L., Sartori, F., Tamponi, M. (1998). Compositional variation in K-white micas and chlorites coexisting in Al- saturated metapelites under late diagenetic to low-grade metamorphic conditions (Internal Liguride Units, Northern Apennines, Italy). *European Journal of Mineralogy*, 10, 6, 1321-1339
- Lewis, C. J., Wernicke, B. P., Selverstone, J., Bartley, J. M. (1999). Deep burial of the footwall of the northern Snake Range decollement, Nevada. *Geological Society of America Bulletin*, 111, 1, 39-51
- Likhanov, I. I., Reverdatto, V. V., Sheplev, V. S., Verschinin, A. E., Kozlov, P. S. (2001). Contact metamorphism of Fe- and Al-rich graphitic metapelites in the Transangarian region of the Yenisei Ridge, eastern Siberia, Russia. *Lithos*, 58, 55–80

Lindemann, W., Wögerbauer, R., Berger, P. (1979). Die kristallstruktur von karpolith, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 282-287

Liu, C.W., Lin, W.S. (2005). A smectite dehydration model in a shallow sedimentary basin: Model development. *Clays And Clay Minerals*, 53, 1, 55-70

Liu, C.W., Lin, W.S., Shang, C., Liu, S.H. (2001). The effect of clay dehydration on land subsidence in the Yun-Lin coastal area, Taiwan. *Environmental Geology*, 40, 4-5, 518-527

Liu, D., Zhang, S., Wu, Z. (2003). Lattice Energy Estimation for Inorganic Ionic Crystals, *Inorganic Chemistry*, 42, 2465-2469.

Liu, J., Ye, K., Sun, M. (2006). Exhumation P–T path of UHP eclogites in the Hong'an area, western Dabie Mountains, China. *Lithos*, 89, 154-173

Livi, K. J. T., Christidis, G. E., Arkai, P., Veblen, D. R. (2008). White mica domain formation: A model for paragonite, margarite, and muscovite formation during prograde metamorphism. *American Mineralogist*, 93, 4, 520-527

Lopez-Munguira, A., Nieto, F., Morata, D. (2002). Chlorite composition and geothermometry: a comparative HRTEM/AEM-EMPA-XRD study of Cambrian basic lavas from the Ossa Morena Zone, SW Spain. *Clay Minerals*, 37, 2, 267-281

Loucks, R.R. (1991). The bound interlayer H<sub>2</sub>O content of potassic white micas; muscovite-hydromuscovite-hydropyrophyllite solutions. *American Mineralogist*, 76, 1563-1579.

Madejova, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1, 1-10

Malasoma, A., Marroni, M., Musumeci, G., Pandolfi, L. (2006). High-pressure mineral assemblage in granitic rocks from continental units, Alpine Corsica, France. *Geological Journal*, 41, 1, 49-59

Marcaillou, C., etc... (2008) Poster serpentines

Mas, A., Guisseau, D., Patrier Mas P., Beaufort, D., Genter, A., Sanjuan, B., Girard, J. P. (2006). Clay minerals related to the hydrothermal activity of the Bouillante geothermal field (Guadeloupe). *Journal of Volcanology and Geothermal research*, 158, 380-400

Mas, A., Patrier, P., Beaufort, D., Genter, A. (2003). Clay-mineral signatures of fossil and active hydrothermal circulations in the geothermal system of the Lamentin Plain, Martinique. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 124, 195-218

Massonne, H. J., Schreyer, W. (1986). High-pressure syntheses and Xray properties of white micas in the system  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* 153, 177–215

Massonne, H. J., Schreyer, W. (1987). Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite and quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 96, 212–224

Massonne, H. J., Schreyer, W. (1989). Stability field of the high-pressure talc-phengite and two new phengite barometers. *European Journal of Mineralogy*, 1, 391–410

Massonne, H-J., Szpurka, Z. (1997). Thermodynamic properties of white micas on the basis of high pressure experiments in the systems  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  and  $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . *Lithos*, 41: 229-250

Mellini, M., Zanazzi, P.F. (1987). Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist*, 72, 943-948

Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller. E. (1953). Equations of State Calculations by Fast Computing Machines, *Journal of Chemical Physics*, 21, 6, 1087-1092

Meunier, A., Velde, B., (1989). Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, 74, 1106-1112

Michot, L.J., Bihannic, I., Pelletier, M., Rinnert, E., Robert, J.L. (2005). Hydration and swelling of synthetic Na-saponites: Influence of layer charge. *American Mineralogist*, 90, 1, 166-172

Miller, E. L., Dumitru, T. A., Brown, R. W., Gans, P. B. (1999). Rapid Miocene slip on the Snake Range-Deep Creek Range fault system, east-central Nevada. *Geological Society of America Bulletin*, 111, 6, 886-905

Miller, E. L., Gans, P. B., Garing, J. (1983). The Snake Range décollement: An exhumed mid-tertiary ductile-brittle transition, *Tectonics*, 2, 239–263.

Millot, G., Lucas, J., Paquet, H. (1966). Evolution géochimique par dégradation et aggradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère. *Geologische Rundschau*, 55, 1-20.

Mishra, B., Upadhyay, D., Bernhardt, H. J. (2006). Metamorphism of the host and associated rocks at the Rajpura–Dariba massive sulfide deposit, Northwestern India. *Journal of Asian Earth Sciences*, 26, 21-37

Mori, Y., Miyamoto, A., Sasaki, T., Nakai, S., Okada, Y. (1995). Refractive index and lattice constant variations in flux grown KTP crystals. *Journal of Crystal Growth*, 156, 3, 303-306.

Nadeau, P. H., Bain, D. C. (1986). Composition of some smectites and diagenetic illitic clays and implications for their origin. *Clays and Clay Minerals*, 34, 4, 455-464.

Nadeau, P. H., Tait, J. M., Mchardy, W. J., Wilson, M. J. (1984). Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Minerals*, 19, 67 – 76.

Navrotsky, A., (1994) *Physics and Chemistry of Earth Materials*, Cambridge Univ. Press, 417 p.

Niu, B., Yoshimura, T., Hirai, A. (2000). Smectite diagenesis in neogene marine sandstone and mudstone of the Niigata Basin, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 48, 1, 26-4

Ooteman, A., Ferrow, E. A., Lindh, A. (2003). An electron microscopy study of deformation microstructures in granitic mylonites from southwestern Sweden, with special emphasis on the micas. *Mineralogy and Petrology*, 78, 255–268

Ota, T., Terabayashi, M., Katayama I. (2004). Thermobaric structure and metamorphic evolution of the Iratsu eclogite body in the Sanbagawa belt, central Shikoku, Japan. *Lithos*, 73, 95-126

Page, F. Z., Armstrong, L. S., Essene, E. J., Mukasa, S. B. (2007). Prograde and retrograde history of the Junction School eclogite, California, and an evaluation of garnet–phengite–clinopyroxene thermobarometry. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 153, 533-555

Palin, E.J., Dove, M.T., Redfern, S.A.T., Bosenick, A., Sainz-Diaz, C.I., Warren, M.C. (2001). Computational study of tetrahedral Al-Si ordering in muscovite *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 8, 534-544

Parra, T., Vidal, O. and Agard, P. (2002). A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143: 706-732

Parra, T., Vidal, O., Agard, P. (2002a). A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K white micas using data from phase-equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 706-732

Parra, T., Vidal, O., Jolivet, L. (2002b). Relation between the intensity of deformation and retrogression in blueschist metapelites of Tinos Island (Greece) evidenced by chlorite-mica local equilibria. *Lithos*, 63, 41-66

Pigage, L. C. (1982). Linear regression analysis of sillimanite-forming reactions at Azure Lake, British Columbia. *Canadian Mineralogist*, 20, 349–378

Pigage, L. C., Greenwood, H. J. (1982). Consistent estimates of pressure and temperature; the staurolite problem. *American Journal of Science*, 282, 7, 943–969

Plumley, W.J. (1980). Abnormally high fluid pressure - survey of some basic principles, AAPG Bulletin-American Association of Petroleum Geologists, 64, 3, 414-422

Pokrovsky, O.S., Mielczarski, J.A., Barres, O., Schott, J. (2000). Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation, Langmuir, 16, 6, 2677-2688

Potel, S. (2007). Very low-grade metamorphic study in the pre-Late Cretaceous terranes of New Caledonia (southwest Pacific Ocean). Island Arc, 16, 291–305

Preinfalk, C., Kostitsyn, Y., Morteani, G. (2002). The pegmatites of the Nova Era-Itabira-Ferros pegmatite district and the emerald mineralisation of Capoeirana and Belmont (Minas Gerais, Brazil): geochemistry and Rb-Sr dating. Journal of South American Earth Sciences, 14, 8, 867-887

Ransom, B., Helgeson, H. C. (1993). Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions. Clays and Clay Minerals, 41, 5, 537-550

Ransom, B., Helgeson, H. C. (1994b). Estimation of the standard molal heat-capacities, entropies, and volumes of 2/1-clay-minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 21, 4537-4547

Ransom, B., Helgeson, H.C. (1994). Estimation of the standard molal heat-capacities, entropies, and volumes of 2/1-clay-minerals, Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 21, 4537-4547

Ransom, B., Helgeson, H.C. (1994a). A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite. American Journal of Science, 294, 449-484.

Ransom, B., Helgeson, H.C. (1995). A chemical and thermodynamic model of dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: dehydration of dioctahedral



aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins. *American Journal of Science*, 295, 245-281.

Reed, S. J. B. (1996). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press.

Reynolds, R.C. (1985). NEWMOD © a computer program for the calculation of one-dimensional patterns of mixed-layer clays. R.C. Reynolds, 8 Brook Road, Hanover, N.H. 03755, U.S.A

Robie, R. A., Hemingway, B. S. (1984). Heat capacities and entropies of phlogopite ( $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ) and paragonite ( $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ) between 5 and 900 K and estimates of the enthalpies and Gibbs free energies of formation. *American Mineralogist*, 69, 858-868

Robinson, D., Santana de Zamora, A. (1999). The smectite to chlorite transition in the Chipilapa geothermal system, El Salvador. *American Mineralogist*, 84, 4, 607-619

Robinson, G.R., Haas, J.L., Schaefer, C. M., Haselton, H.T. (1982). Thermodynamic and thermophysical properties of selected phases in the  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ , and  $\text{Fe-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  chemical systems, with special emphasis on the properties of basalts and their minerals components. USGS Open file Report, 83-79

Rocquefelte, X., Jobic, S., Whangbo, M. (2006). On the volume-dependence of the index of refraction from the viewpoint of the complex dielectric function and the kramers-kronig relation. *Journal of Physical chemistry B*, 110, 2511 – 2514

Rolfo, F., Compagnoni, R., Wu, W., Xu, S. (2004). A coherent lithostratigraphic unit in the coesite-eclogite complex of Dabie Shan, China: geologic and petrologic evidence. *Lithos*, 73, 71-94

Rosenberg, P. E. (2002). The nature, formation, and stability of end-member illite: A hypothesis. *American Mineralogist*, 87, 1, 103-107

Roux, J., Hovis, G.L., (1996). Thermodynamic Mixing Models for Muscovite-Paragonite Solutions Based on Solution Calorimetric and Phase Equilibrium Data. *Journal of Petrology*, 37, 5, 1241-1254

Schmid, R., Franz, L., Oberhänsli, R., Dong, S. (2000). High Si-phengite, mineral chemistry and P-T evolution of ultra-high-pressure eclogites and calc-silicates from the Dabie Shan, eastern PR China. *Geological Journal*, 35, 3-4, 185-207

Schmidt, M. W. (1998). La déshydratation dans les zones de subduction et le recyclage des matériaux crustaux dans le manteau. Thèse d'Habilitation à diriger des Recherches, Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand

Shanker, J., Kumar, N., Verma, M.P. (1973). An empirical relation between polarizability and ionic radius in an alkali halide crystal. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 11, 9, 644–647

Shannon, R. D., Fischer, R. X. (2006). Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides. *Physical Review B*, 73, 235111

Shirozu, H., Bailey, S. W. (1965). Chlorite polytypism: III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite, *American Mineralogist*, 50, 868-885

Slonimskaya, M. V., Besson, G., Daynyak, L. G., Tchoubar, C., Drits, V. A. (1986). Interpretation of the IR spectra of celadonites, glauconites in the region of OH-stretching frequencies. *Clay Minerals*, 21, 377-388

Soboleva, S. V., Sidorenko, O. V., Zvyagin, B. B. (1977). Crystal structure of paragonite 1M. *Soviet Physics – Crystallography*, 22, 291-293

Sueno, S., Cameron, M., Prewitt, C.T. (1976). Orthoferrosilite: High-temperature crystal chemistry *American Mineralogist*, 61, 38-53

Susini, J., Cotte, M., Scheidt, K., Chubar, O., Polack, F., Dumas, P. (2007). Synchrotron Radiation. *News*, 20, 5, 13–16

Tardy, Y. (1979). Relationships among Gibbs energies of formation of compounds. *American Journal of Science*, 279, 217-224

Tardy, Y., Duplay, J. (1992). A method of estimating the Gibbs free-energies of formation of hydrated and dehydrated clay-minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 8, 3007-3029

Tardy, Y., Garrels, R. M. (1976). Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements--I. Relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 9, 1051-1056

Tardy, Y., Garrels, R. M. (1977). Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements--II. Monovalent and divalent metal silicates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1, 87-92

Tardy, Y., Gartner, L. (1977). Relationships among Gibbs energies of formation of sulfates, nitrates, carbonates, oxides and aqueous ions, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 63, 1, 89-102

Tardy, Y., Vieillard, Ph., 1977. Relationships among Gibbs free energies and enthalpies of formation of phosphates, oxides and aqueous ions, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 63, 1, 75-88

Teertstra, D. K. (2005). The optical analysis of minerals. *The Canadian Mineralogist*, 43, 2, 543-552

Thayaparam, S., Dove, M.T., Heine, V. (1994). A computer-simulation study of Al/Si ordering in gehlenite and the paradox of the low transition-temperature, *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 1-2, 110-116

Theye, T., Reinhardt, J., Goffe, B., Jolivet, L., Brunet, C. (1997). Ferro- and magnesiocarpholite from the Monte Argentario (Italy): First evidence for high-pressure

metamorphism of the metasedimentary Verrucano sequence, and significance for P-T path reconstruction, *European Journal of Mineralogy*, 9, 4, 859-873

Tillick, D. A., Peacor, D. R., Mauk, J. L. (2001). Genesis of dioctahedral phyllosilicates during hydrothermal alteration of volcanic rocks: I. The golden cross epithermal ore deposit, New Zealand, *Clays and Clay Minerals*, 49, 2, 126-140

Timón, S. M., Moro, M. C., Cembranos, M. L., Fernández, A., Crespo, J. L. (2007). Contact metamorphism in the Los Santos W skarn (NW Spain). *Mineralogy and Petrology*, Volume 90, 1-2, 109-140

Tischendorf, G., Forster, H. -J., Gottesmann, B., Rieder, M. (2007). True and brittle micas: composition and solid-solution series. *Mineralogical Magazine*, 71, 3, 285-320

Topuz, G., Altherr, R., Satır, M., Schwarz, W. H. (2004). Low-grade metamorphic rocks from the Pulur complex, NE Turkey: implications for the pre-Liassic evolution of the Eastern Pontides. *International Journal of Earth Sciences (Geol. Rundsch.)*, 93, 72–91

Tracy, R. J. (1978). High-grade metamorphic reactions and partial melting in pelitic schist, West-Central Massachusetts, *American Journal of Science*, 278, 2, 150-178

Van Hinsberg, V. J., Vriend, S. P. and Schumacher, J. C. (2005a). A new method to calculate end-member thermodynamic properties of minerals from their constituent polyhedra I: enthalpy, entropy and molar volume. *Journal of metamorphic Geology*, 23: 165-179

Van Hinsberg, V. J., Vriend, S. P. and Schumacher, J. C. (2005b). A new method to calculate end-member thermodynamic properties of minerals from their constituent polyhedra II: heat capacity, compressibility, and thermal expansion. *Journal of metamorphic Geology*, 23: 165-179

Vazquez, M., Abad, I., Jimenez-Millan, J., Rocha, F. T., Fonseca, P. E., Chamine, H. I. (2007). Prograde epizonal clay mineral assemblages and retrograde alteration in tectonic basins controlled by major strike-slip zones (W. Iberian Variscan chain). *Clay minerals*, 42, 109-128

Velde, B. (1965). Phengite micas: synthesis, stability, and natural occurrence. *American Journal of Science*, 263, 886–913

Vidal O. (1997). Experimental study of the thermal stability of pyrophyllite, paragonite, and sodic clays in a thermal gradient. *European Journal Of Mineralogy*, 9, 123-140

Vidal O., Goffé B., Theye T. (1992). Experimental investigation of the stability of sudoite and magnesiocarpholite and calculation of a petrogenetic grid for the system FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Journal of Metamorphic Geology*, 10, 603-614

Vidal, O., DeAndrade, V., Lewin, E., Munoz, M., Parra, T., Pascarelli, S. (2006). P-T-deformation-Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping. Application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan). *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 669-683

Vidal, O., Parra, T. (2000). Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geological Journal*, 35, 3-4, 139-161

Vidal, O., Parra, T. and Trotet, F (2001). A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100-600°C, 1-25 kbar P-T range. *American Journal of Science.*, 301, 557-592

Vidal, O., Parra, T., Vieillard, Ph. (2005). Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorites: Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, 90, 359-370

Vieillard, Ph. (1978). Géochimie des phosphates. Etude thermodynamique, application à la genèse et à l'altération des apatites. *Mémoire des Sciences Géologiques*, 51, 181 p.

Vieillard, Ph. (1982). Modèle de Calcul des Energies de Formation des Minéraux Bâti sur la Connaissance Affinée des Structures Cristallines. *Mémoire des Sciences Géologiques*, Tome 69, 206 p.

Vieillard, Ph. (1994a). Prediction of enthalpy of formation based on refined crystal structures of multisite compounds: Part 1. Theories and examples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 19, 4049-4063

Vieillard, Ph. (1994b). Prediction of enthalpy of formation based on refined crystal structures of multisite compounds: Part 2. Application to minerals belonging to the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Results and discussion, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 19, 4065-4092

Vieillard, Ph. (2000). A new method for the prediction of gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale, *Clays and Clay Minerals*, 48, 4, 459-473

Vieillard, Ph. (2002). A new method for the prediction of gibbs free energies of formation of phyllosilicates (10 Å and 14 Å) based on the electronegativity scale, *Clays and Clay Minerals*, 50, 3, 352-363

Vieillard, Ph., Tardy, Y. (1988). Estimation of enthalpies of formation of minerals based on their refined crystal structures, *American Journal of Science*, 288, 997-1040

Vinograd, V.L., Gale, J.D., Winkler, B. (2007). Thermodynamics of mixing in diopside-jadeite,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-NaAlSi}_2\text{O}_6$ , solid solution from static lattice energy calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34, 10, 713 – 725

Vinograd, V.L., Putnis, A., Kroll, H. (2001). Structural discontinuities in plagioclase and constraints on mixing properties of the low series: a computational study. *Mineralogical Magazine*, 65, 1, 1-31

Vinograd, V.L., Sluiter, M. H. F., Winkler, B., Putnis, A., Gale, J.D. (2004). Thermodynamics of Mixing, Ordering in Silicates, Oxides from Static Lattice Energy, ab Initio Calculations. in *First-Principles Simulations: Perspectives and Challenges in Mineral Sciences*, Ed. by M. Warren, A. Oganov, and B. Winkler (Deutsche Gesellschaft für Kristallographie. Berichte aus Arbeitskreisen der DFK, 14), 143-151

Vinograd, V.L., Sluiter, M.H.F. (2006). Thermodynamics of mixing in pyrope-grossular,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , solid solution from lattice dynamics calculations and Monte Carlo simulations, *American Mineralogist*, 91, 11-12, 1815-1830

Vinograd, V.L., Sluiter, M.H.F., Winkler, B., Putnis, A., Halenius, U., Gale, J.D., Becker, U. (2004). Thermodynamics of mixing and ordering in pyrope-grossular solid solution, *Mineralogical Magazine*, 68, 1, 101-121

Viswanathan, K. (1981). The crystal structure of a Mg-rich carpholite, *American Mineralogist*, 66, 1080-1085

Warren, M.C., Dove, M.T., Myers, E.R., Bosenick, A., Palin, E.J., Sainz-Diaz, C.I., Guiton, B.S., Redfern, S.A.T. (2001). Monte Carlo methods for the study of cation ordering in minerals, *Mineralogical Magazine*, 65, 2, 221-248

Weaver, C. E., Pollard, L. D. (1973). The chemistry of clay minerals. *Developments in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, 213 p.

Winter, J.K., Ghose, S. (1979). Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs. *American Mineralogist*, 63, 573-586

Yamada, H., Nakasawa, H. (1993). Isothermal treatments of regularly interstratified montmorillonite-beidellite at hydrothermal conditions, *Clays Clay Miner.* 41, 726-730

Yates, D. M., Rosenberg, P. E. (1998). Characterization of neoformed illite from hydrothermal experiments at 250 degrees C and P-v.soln: An HRTEM/ATEM study. *American Mineralogist*, 83, 11-12, 1199-1208

Ylagan, R. F., Altaner, S. P., Pozzuoli, A. (2000). Reaction mechanisms of smectite illitization associated with hydrothermal alteration from Ponza Island, Italy. *Clays and Clay Minerals*, 48, 6, 610-631

Zhang, J. X., Meng, F. C., Wan, Y. S. (2007). A cold Early Palaeozoic subduction zone in the North Qilian Mountains, NW China: petrological and U-Pb geochronological constraints. *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 285-304

Zhang, L., Ahsbahs, H., Hafner, S. S., Kutoglu, A. (1997). Single-crystal compression and crystal structure of clinopyroxene up to 10 GPa, *American Mineralogist*, 82, 245-258

Zhao, Z. Y., Wei, C. J., Fang, A. M. (2005). Plastic flow of coesite eclogite in a deep continent subduction regime: Microstructures, deformation mechanisms and rheologic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 237, 209-222

Zviagina, B.B., McCarty, D.K., Srodon, J., Drits, V.A. (2004). Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations. *Clays and Clay Minerals*, 52, 4, 399-410







### Résumé :

Les phyllosilicates sont des minéraux d'importance dans l'étude des roches métamorphiques et dans les sites de confinement des déchets liés aux activités anthropiques. Or, les modèles thermodynamiques actuels des argiles ne permettent pas de reproduire les variations de volume observées lors de leur déshydratation, ni leur changement de composition lors du métamorphisme. Les modèles thermodynamiques des micas sont en revanche bien contraints à haute température mais ne permettent pas des estimations thermobarométriques précises à moins de 350° C environ.

Nous proposons deux modèles thermodynamiques pour les smectites, illites, interstratifiés illites / smectites et micas. Ces modèles permettent respectivement de calculer la composition des phases stables à basse température, incluant les argiles, et l'estimation thermobarométrique de leurs conditions de cristallisation. Ils prennent tous deux en compte l'hydratation des phyllosilicates, variable en fonction de la composition, la pression, la température et l'activité d'eau. L'évaluation des propriétés thermodynamiques des équivalents hydratés des pôles purs des micas et des paramètres de solution solide nécessaires a été réalisée pour reproduire au mieux les contraintes expérimentales de déshydratation, nature des phases stables, calorimétrie ainsi que les estimations des conditions de cristallisation d'une compilation d'analyses, dont la gamme s'étend de la diagenèse à la haute pression - haute température. Ces modèles sont appliqués au calcul de diagramme de phase dans des systèmes chimiques simples et à l'estimation des conditions de cristallisation de phyllosilicates de nombreux échantillons naturels, y compris à partir de cartographies élémentaires.

Nous avons testé plusieurs méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques des phases pour lesquelles les contraintes expérimentales et / ou du milieu naturel sont insuffisantes. Aucune d'entre elles ne permet une estimation de l'enthalpie standard de formation directement utilisable à des fins thermobarométriques. Nous proposons cependant une approche pour améliorer cette situation. De plus, nous avons utilisé une méthode de simulation atomistique pour évaluer l'enthalpie de mélange le long de deux solutions solides d'intérêt pour la pétrologie de basse température. Les résultats sont compatibles avec les observations du milieu naturel, et le calcul du solvus entre les pôles muscovite et pyrophyllite confirme l'importance de l'hydratation pour la stabilité des argiles.

### Abstract :

Phyllosilicates are important minerals in metamorphic petrology as well as in waste storage sites where clays are extensively used. Despite this fact, there is no thermodynamic model allowing to describe and to predict properly the behaviour of clay minerals (for example variation of volume with dehydration) and their phase relations with other minerals in metamorphic conditions. Inversely, the thermodynamic models of phengites are well constrained at high pressure and temperature but do not allow accurate thermobarometric estimations at temperatures less than about 350°C.

In this study, we propose two new thermodynamic models for smectites, illites, mixed-layers illites / smectites and phengites. With these models, it is possible to predict the composition of stable clays at low temperature and to estimate the pressure and temperature of crystallisation of dioctahedral aluminous phyllosilicates. These models take into consideration the hydration state of clay minerals as a function of pressure, temperature and water activity. The thermodynamic properties of solid solutions and hydrated mica-like end-members have been estimated in order to reproduce experimental results of i) clay dehydration, ii) nature of stable phases, iii) calorimetric measurements, as well as known (or estimated with independent methods) pressure-temperature conditions of crystallization of phyllosilicates analyses, from diagenesis conditions to ultra - high - pressure / temperature conditions. Phase diagrams have been computed with these models in simple systems. Conditions of crystallization of phyllosilicates have been estimated on many samples, including electron microprobe compositional maps.

We investigated several approaches to estimate thermodynamic properties of minerals. All these methods revealed to be insufficiently accurate to estimate standard enthalpy of formation; calculated enthalpies of formation can not be directly used for thermobarometric estimations. However, we suggest several improvements to these methods. We used atomistic simulation to calculate the mixing enthalpy along two solid solutions binaries of interest in low-temperature petrology. Results are in agreement with observations in natural systems and confirm the importance of hydration in clay minerals stability.